

Untersuchung der Hydrolyse des Benzoylchlorids in
Aceton-Wassergemischen unter hohen Drucken
mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe - Universität
Frankfurt am Main

vorgelegt von
Günther Klotz
aus Frankfurt am Main

1965

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu
Frankfurt am Main



Dekan: Professor Dr. Herbert Lehmann

1. Gutachter: Professor Dr. Hermann Hartmann

2. Gutachter: Professor Dr. Herbert Staudé

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Mai 1965

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung	1
B. Leitfähigkeitsmessungen von HCl in Aceton-Wassergemischen unter Drucken bis zu 1500 kp/cm^2 und einer Temperatur von 45°C	5
1. Elektrische Leitfähigkeit	5
2. Aufbau der Hochdruckapparatur und Konstruktion der Meßzelle	7
3. Experimentelle Durchführung	12
a. Meßbrücke	12
b. Thermostatisierung	14
c. Bestimmung der Zellkonstanten	14
d. Herstellung der Lösungen und Konzentrationsbestimmungen	15
e. Korrekturen der Konzentrationen	15
f. Fehlerbetrachtung	18
4. Gang der Messungen und Meßergebnisse	20
5. Auswertung der Messungen	24
6. Diskussion der Meßergebnisse	38
C. Der Druckeinfluß auf die Hydrolyse von Benzoylchlorid in Aceton-Wassergemischen	42
1. Methode	42
2. Vorversuche	43
3. Eichpunkte und Eichkurven	45
a. Ausgangssubstanzen	45
b. Herstellung der Lösungen	47
c. Durchführung der Eichmessungen	48
4. Die Hydrolyse des Benzoylchlorids	52
a. Methode	52
b. Geschwindigkeitskonstanten	53

	Seite
5. Fehlerbetrachtung	55
a. Fehler in der Konzentrationsbestimmung und bei der Zeitmessung	55
b. Fehler der Temperaturmessung	56
c. Fehler der Druckmessung	57
6. Meßergebnisse	58
7. Berechnung der Aktivierungsvolumina	67
8. Diskussion	72
D. Zusammenfassung	80
E. Literaturverzeichnis	81

A. Einleitung

Der Mechanismus der Hydrolyse von Benzoylchlorid ist trotz eingehender Untersuchungen verschiedener Autoren bis heute noch nicht eindeutig aufgeklärt. Die ersten Arbeiten, die sich mit diesem Thema befaßten, stammen von Berger und Oliver (1). Im wesentlichen werden zwei Auffassungen vertreten:

1. Die Hydrolyse des Benzoylchlorids erfolgt sowohl nach einem Mechanismus der nukleophilen Substitution erster als auch nach einem solchen zweiter Ordnung (SN1 und SN2), wobei bei niedrigen Wasserkonzentrationen der SN2-Mechanismus und bei hohen Wasserkonzentrationen der SN1-Mechanismus vorherrscht.
2. Die Hydrolyse des Benzoylchlorids erfolgt ausschließlich nach einem Mechanismus der nukleophilen Substitution zweiter Ordnung (SN2).

Der erste Fall wird von Hudson und Mitarbeitern (2a-k) in einer Reihe von Arbeiten vertreten und begründet. Diese Arbeiten finden Zustimmung und Ergänzung durch Veröffentlichungen von Kelly und Watson (3), Bender und Chen (4) und Gold, Hilton und Jefferson (5).

Hudson begründet seine Annahme, indem er die Abhängigkeit der Hydrolyse von der Säuren- und Basenkatalyse, der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches (Aceton-Wasser), dem Effekt von Substituenten am Benzolkern in verschiedenen Stellungen und dem Salzeffekt untersucht.

Er zeigt z.B., daß der Einfluß von OH^- -Ionen in Lösungsmittelgemischen mit kleiner Wasserkonzentration, in denen der SN2-Mechanismus vorherrschen soll, stärker zu finden ist, als in Gebieten größerer Wassergehalte, in denen der SN1-Mechanismus in immer stärkerem Maße den Reaktionsverlauf bestimmt.

Substituenten am Benzolkern in p-Stellung fördern den SN1-Mechanismus, wenn es sich um elektronenabgebende handelt. Substituiert man jedoch elektronenanziehende Gruppen, so wird der SN2-Mechanismus gefördert. So ist die Hydrolyse von p-Nitrobenzoylchlorid in Lösungsmittelgemischen hoher Polarität, in denen die Hydrolyse des Benzoylchlorids nach dem SN1-Mechanismus verläuft, langsamer als die des p-Methoxybenzoylchlorids. In Lösungsmittelgemischen niedriger Polarität (Benzoylchlorid nach SN2) kehren sich die Verhältnisse um.

Schließlich deutet noch eine lineare Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten $K/(H_2O)$ (K = Geschwindigkeitskonstante der Reaktion erster Ordnung bezüglich des Benzoylchlorids, (H_2O) = Wasserkonzentration in Mol/l) von der Wasserkonzentration bis etwa 15 Mol/l Wasser im Gemisch mit Aceton auf einen Reaktionsverlauf vorwiegend nach dem SN2-Mechanismus hin.

Gold, Hilton und Jefferson (5) konnten durch Zugabe von o-Chloranilin die Existenz des Benzoyliumions ($C_6H_5CO^+$) nachweisen und bestätigten damit, daß an der Hydrolyse ein SN1-Mechanismus beteiligt sein muß. In Aceton-Wassergemischen bis zu einem Wassergehalt von 20 Gew.% konnten sie die Mengen an Anilid finden, die unter der Annahme eines bimolekularen Mechanismus berechnet wurden, während bei einer Wasserkonzentration von 50 Gew.% sich mehr Anilid als zu erwarten war bildete.

Kelly und Watson (3) bestimmten die Geschwindigkeitskonstanten in Aceton-Wassergemischen bei hohen Wasserkonzentrationen und geben unter Verwendung der Ergebnisse von Hudson und seinen Mitarbeitern eine Möglichkeit zur quantitativen Bestimmung der Beiträge des SN1- und SN2-Mechanismus der Hydrolyse an. In einer graphischen Darstellung der Funktion $\log K/(H_2O) = f(\log(H_2O))$ (K = Geschwindigkeitskonstante der Reaktion erster Ordnung bezüg-

lich des Benzoylchlorids, $(H_2O) =$ Wasserkonzentration in Mol/l) machen sie für die Änderung der Steigung einen Wechsel des Reaktionsmechanismus verantwortlich.

Hall (6) vergleicht zwei eindeutig verlaufende Hydrolysen $((CH_3)_2 = N-COCl$ nach SN_1 und $C_2H_5OCOC_2H_5$ nach SN_2) mit der des Benzoylchlorids und des Acetylchlorids und sieht sich veranlaßt, einen eindeutigen SN_2 -Mechanismus für die Hydrolyse des Benzoylchlorids zu fordern und unterstützt damit den oben angeführten zweiten Fall. Aus Messungen von Böhme und Schürhoff (7), die feststellten, daß die Hydrolyse des Äthylchloroformiats verhältnismäßig langsam verläuft, schloß Hall, daß die Hydrolyse des Benzoylchlorids nicht einem SN_1 -Mechanismus folgen kann, da der Ersatz der Phenylgruppe durch eine Alkoxygruppe die Reaktion dann beschleunigen müßte. Aus diesem Grund untersuchte er die Hydrolyse des Äthylchloroformiats in 86,1% Wasser und 13,9% Dioxan etwas genauer und erweiterte seine Versuche durch Messungen an Dimethylcarbamylchlorid, dessen Hydrolyse eindeutig nach einem SN_1 -Mechanismus verläuft. Durch die Vergleichbarkeit der Reaktionsfähigkeiten von Äthylchloroformiat und Benzoylchlorid schloß Hall auf einen Verlauf nach dem SN_2 -Mechanismus.

Zur gleichen Auffassung kommen Bunton, Lewis und Llewelin (8), Bunton und Lewis (9) und Winstein, Grunwald und Jones (10).

Bunton und Lewis (8) (9) untersuchten die Hydrolyse von 2-4-6-Trimethylbenzoylchlorid und stellten fest, daß durch die o-Methylgruppen die planare Struktur, die für die Mesomerie nötig ist, aufgehoben wird, und dadurch die nukleophile Substitution zweiter Ordnung zurückgedrängt wird. An ihre Stelle tritt ein Mechanismus, der die Geschwindigkeit der Hydrolyse stark erhöht. Es handelt sich bei diesem neuen Mechanismus nicht um eine nukleophile Substitution, sondern um einen Reaktionsverlauf in zwei geschwindigkeitsbestimmenden Schritten: zunächst bildet das nukleophile Agens ein Addukt mit der Carbonylgruppe als Zwischenprodukt,

das dann mit der Loslösung des Chlorions wieder zerfällt. Damit stehen diese beiden Autoren im Gegensatz zu Bender und Chen (4). Diese führten die Hydrolyse von 4-substituierten 2-6-Dimethylbenzoylchloriden in 99% Acetonitril-Wasser durch und stellten fest, daß die neutrale Hydrolyse unimolekular (SN1) und die alkalische bimolekular (SN2) verläuft.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, einen Beitrag zur Klärung des Mechanismus der Hydrolyse des Benzoylchlorids durch die Druckbeschleunigung der Reaktion und damit durch die Bestimmung des Aktivierungsvolumens zu leisten.

Da die analytische Verfolgung der Hydrolyse durch Leitfähigkeitsmessungen geschieht, mußten wir uns zunächst mit Leitfähigkeitsmessungen unter hohen Drucken vertraut machen (Teil B. dieser Arbeit), um dann die Hydrolyse des Benzoylchlorids durchführen zu können (Teil C.).

B. Leitfähigkeitsmessungen von HCl in Aceton-Wasser-
gemischen unter Drucken bis zu 1500 kp/cm² und
einer Temperatur von 45°C

B.1. Elektrische Leitfähigkeit.

Für nicht zu hohe Spannungen und Frequenzen gilt für Elektrolyte das Ohm'sche Gesetz:

$$U = R I \quad 1$$

Bei einer konstanten Spannung ist der Strom, der den Elektrolyten durchfließt, dem reziproken Widerstand proportional. Diesen reziproken Widerstand nennt man die Leitfähigkeit eines Leiters oder in unserem Fall die Leitfähigkeit des Elektrolyten, die in Siemens gemessen wird.

$$s = 1/R \sim I \quad 2$$

Der Widerstand eines Leiters ist seiner Länge (l) direkt und seinem Querschnitt (q) umgekehrt proportional, so daß man zu folgender Beziehung kommt:

$$R = l/q \cdot \vartheta \quad 3$$

Der Proportionalitätsfaktor ϑ stellt den spezifischen Widerstand dar und sein reziproker Wert $1/\vartheta$ die spezifische Leitfähigkeit .

Somit wird die spezifische Leitfähigkeit eines Elektrolyten durch die Beziehung

$$\kappa = s \cdot k = 1/R \cdot k \quad 4$$

dargestellt, wenn man die Größe $1/q$ gleich k setzt, wobei k die Zellkonstante genannt wird.

Unter der molaren Leitfähigkeit Λ_v versteht man die Leitfähigkeit einer Lösung von einem Mol eines Elektrolyten in einem bestimmten Volumen V. Die experimentelle Verwirklichung kann man sich so vorstellen, daß sich zwei entsprechend große Platten in einem Ab-

stand von 1 cm gegenüberstehen.

$$\Lambda_v = \kappa \cdot V \quad 5$$

Mißt man die Konzentration in g-Äquivalent pro Liter, die spezifische Leitfähigkeit in $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$, so kann man die Äquivalentleitfähigkeit mit der folgenden Beziehung angeben:

$$\Lambda_c = 1000 \cdot \kappa / c \quad 6$$

Der Einfachheit halber wird im folgenden die Äquivalentleitfähigkeit nur noch mit Λ bezeichnet.

Die Leitfähigkeitsmessungen laufen also auf die genaue Bestimmung der Widerstände der Elektrolyte hinaus. Nach der Kohlrausch-Methode bestimmt man diese mit einer Wheatstone-Brücke, die mit einem schwachen Wechselstrom betrieben wird.

Mißt man mit Wechselstrom, was bei Messungen von Leitfähigkeiten von Elektrolyten wegen der Polarisation unerlässlich ist, so muß man berücksichtigen, daß sich der gemessene Widerstand aus dem Wirkwiderstand (R_0) und dem Blindwiderstand (B) vektoriell zusammensetzt.

$$R = \sqrt{R_0^2 + B^2} \quad 7$$

Dabei ist der Blindwiderstand durch die Beziehung

$$B = 2\pi\nu L - 1/2\pi\nu C \quad 8$$

definiert. Er ist somit von der Selbstinduktion (L) und der Kapazität (C) aller Widerstände und der Frequenz (ν) der angelegten Wechselspannung abhängig. Für die Stromlosigkeit der Brücke müssen die Bedingungen

$$\begin{aligned} R_1/R_2 &= R_3/R_4 \\ B_1/B_2 &= B_3/B_4 \end{aligned} \quad 9$$

erfüllt sein, wobei die Indices die Nummern der drei vorgegebenen Widerstände und der Zelle bezeichnen. Um die kapazitiven und induktiven Störungen auszuschließen, verwendeten wir Meßbrücken (nähere Beschreibung in Teil B.3.a.), die so gebaut sind, daß wir die Selbstinduktion

vernachlässigen und die Phasenverschiebungen, die durch den kapazitiven Anteil von B hervorgerufen werden, durch einen Phasenabgleich kompensieren konnten.

Die erste Aufgabe im Rahmen dieser Arbeit war es, Leitfähigkeitsmessungen bei Normaldruck und höheren Drucken von HCl in Aceton-Wassergemischen durchzuführen, wobei es sich um Wasserkonzentrationen von 0,7 - ca.5 Vol% handelt.

Leitfähigkeitsmessungen von Säuren, Basen und Salzen in organischen Lösungsmitteln unter Normaldruck sind von verschiedenen Autoren durchgeführt worden. Unter (11) - (18) sind die wichtigsten Arbeiten aufgeführt.

Unter hohen Drucken sind ebenfalls eine Reihe von Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt worden, sowohl in wässrigen Lösungen als auch in organischen Lösungsmitteln (19) - (35). Über Messungen mit HCl in Aceton-Wassergemischen konnte in der Literatur jedoch nichts gefunden werden.

B.2. Aufbau der Hochdruckapparatur und Konstruktion der Messzelle.

Abb. 1 zeigt eine schematische Aufzeichnung der Apparatur. Zur Aufnahme der Messzelle diente ein sogenannter Schrumpfautoklav der Firma English Steel Corporation Ltd. mit einem Inhalt von etwa 200 ml. Der Druck wurde mit einer Pumpe der Firma W.C. t'Hart & Zn ① erzeugt und über ein Eckventil ② und ein T-Stück ③ in den Autoklaven ④ und einen Feinmessungs-Manometer ⑤ weitergeleitet. Das Eckventil, das T-Stück und die Rohrleitungen bezogen wir von der Firma Friedr. Uhde, während das Feinmessungs-Manometer von der Firma Dreyer, Rosenkranz & Droop stammte. Zur Druckübertragung ist die Apparatur mit einem Paraffinöl der Firma Shell gefüllt. Abb. 2 zeigt eine Fotografie der Apparatur.

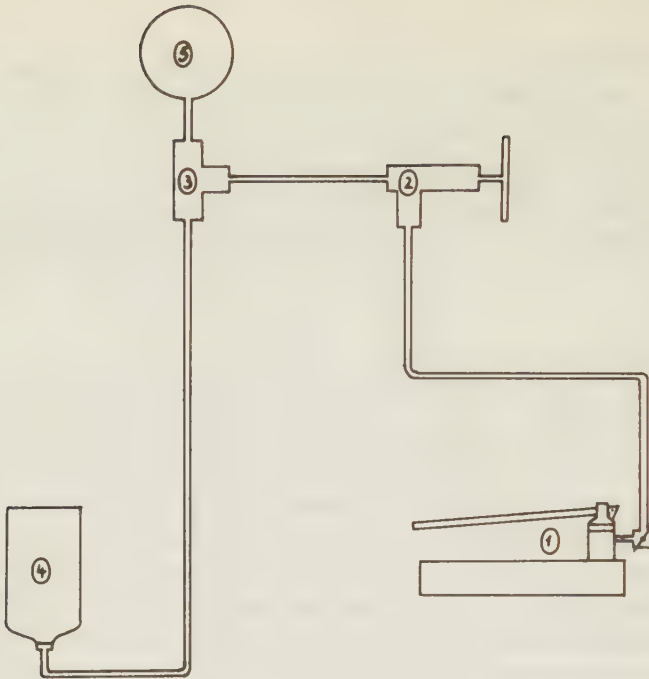


Abb. 1

Skizze der Hochdruckapparatur

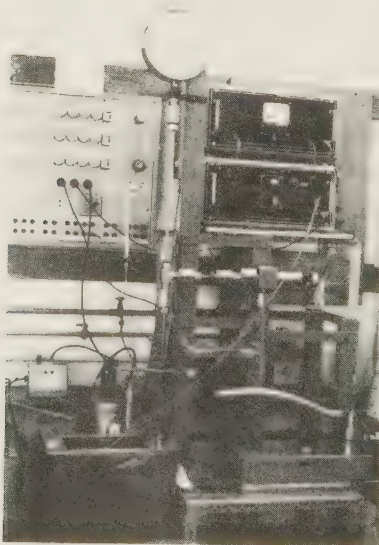


Abb. 2

Hochdruckapparatur

Der Autoklavenverschluß mit zwei elektrischen Durchführungen mußte in eigener Werkstatt angefertigt werden, da die käuflichen nur aus einer Verschlußschraube bestehen. Die Abdichtung der Verschlusses gewährleistet ein Gummiring, der von dem Paraffinöl eng zwischen Autoklavenöffnung und Verschlußschraube gepreßt wird, die beide konisch gegeneinander angeschliffen sind.

Abb. 3 zeigt eine Skizze des von uns konstruierten Autoklavenverschlusses mit den beiden elektrischen Durchführungen. Der Verschluß ① wird von einer zylindrischen Schraube ② auf die Autoklavenöffnung gedrückt, wobei der oben erwähnte Gummiring ③ nach dem gleichen Prinzip für die Abdichtung sorgt. Nach der Durchbohrung des Verschlußrohrlings wurden die Bohrungen nach unten konisch geöffnet, um einen massiven Metallkonus aufzunehmen, wobei als isolierende Zwischenschicht ein Hohlkonus aus Keramik eingeklebt wurde. In den massiven Metallkonus ist von oben ein Verbindungsstück eingeschraubt und sorgt damit für den elektrischen Kontakt.

Das genaue Verfahren der Herstellung solcher elektrischer Durchführungen ist in der Dissertation von A. Neumann beschrieben (36).

Als nächstes galt es, eine Leitfähigkeitszelle zu bauen, mit der man bis zu Drucken von 1500 kp/cm^2 messen kann. Die Form der gebauten Zelle wurde im wesentlichen einer Arbeit von Jones und Bollinger (37) entnommen, die einen allgemeinen Überblick über die bis zum Jahre 1931 von anderen Autoren gebauten Zellen und deren Ergebnisse geben. Abb. 4 zeigt eine Skizze der Zelle und Abb. 5 eine Fotografie der an den Autoklavenverschluß angeschlossenen Zelle.

Die Zelle konnte aus Jenaer Glas angefertigt werden, da Glaszellen bis zu einem Druck von etwa 3000 kp/cm^2 verwendbar sind (38). Die beiden runden Platinplatten haben

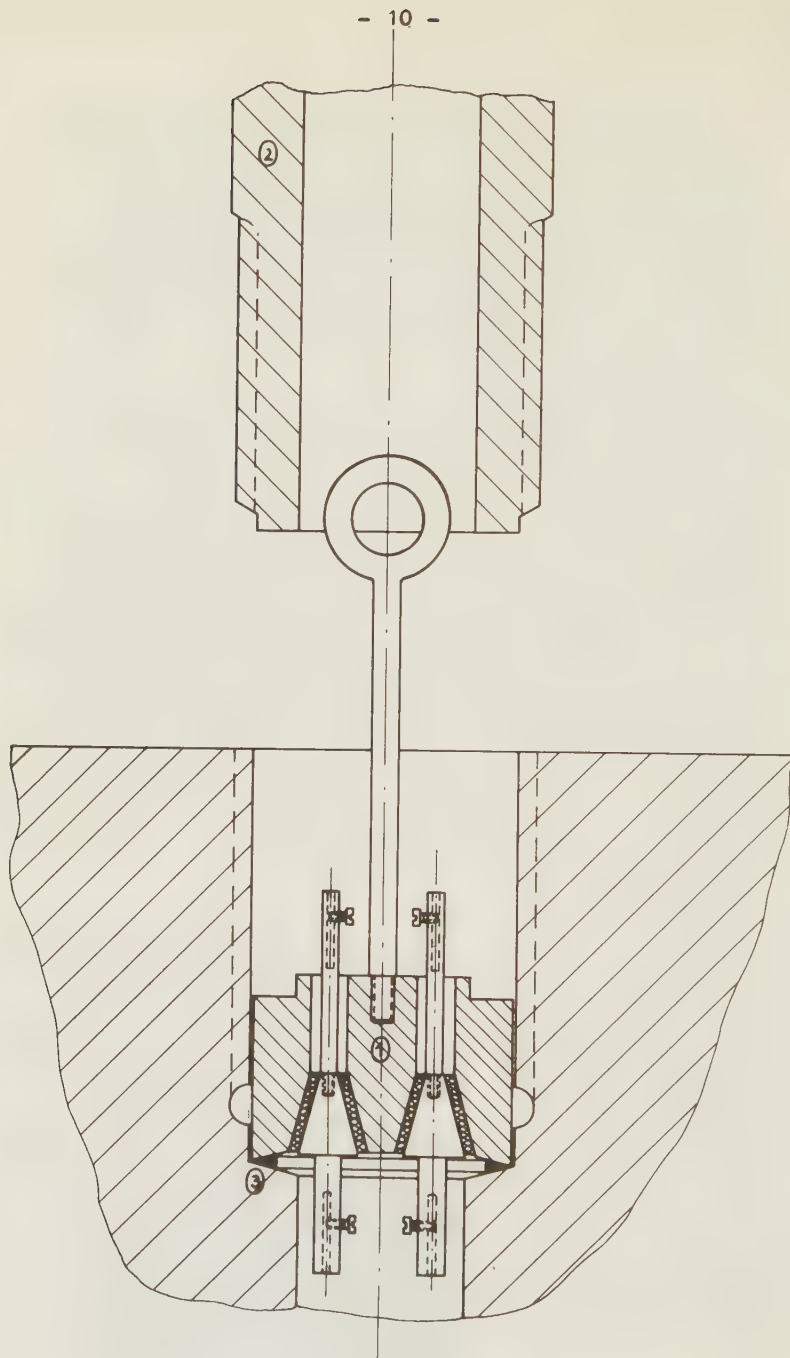


Abb. 3
Autoklavenverschluss



Abb. 4

Skizze der Leitfähigkeitszelle



Abb. 5

Leitfähigkeitszelle mit Autoklavenverschluß

einen Abstand von etwa 1 cm und sind an je drei Punkten an die Wandung angeschmolzen. Eine Platinierung der beiden Platten war nicht möglich, da sich Platinmoor unter hohen Drucken nicht einheitlich erhält.

Zur Druckübertragung schmolzen wir an die Zelle ein KPG-Rohr an, in dessen unterem Teil sich ein Teflonkolben mit Eisenkern bei Druckaufgabe bzw. Druckablaß bewegt. Um den Kolben herausnehmen zu können, wurde in den Eisenkern ein Gewinde geschnitten, so daß es möglich war, ihn mit einer Schraube zu bewegen. Diese Methode, das Autoklavenöl von der zu messenden Lösung zu trennen, gelang vollständig nur dadurch, daß zusätzlich ein schmaler Gummischlauch (Luftballon) über das Ende des KPG-Rohres gezogen wurde. Das kleine in das Gewinde des Eisenkerns gedrehte Teflonstück verhinderte die Beschädigung des dünnen Gummischlauches durch das Gewinde. Die Zelle erwies sich in dieser Form dicht bis zu dem von uns gewünschten höchsten Druckwert von 1500 kp/cm^2 .

Von der von Buchanan und Hamann (39) und später noch einmal von Strauss (40) beschriebenen Möglichkeit, das Öl mit einer Quecksilberzwischenschicht von der zu messenden Lösung zu trennen, konnte kein Gebrauch gemacht werden, da das Quecksilber von der salzsauren Lösung etwas gelöst wird und damit die Messungen stören würde. Für die elektrische Verbindung der Messbrücke mit der Autoklavendurchführung sorgte ein abgeschirmtes zweipoliges Kabel, dessen Abschirmung geerdet war.

B.3. Experimentelle Durchführung.

a. Messbrücke:

Für die Leitfähigkeitsmessungen von HCl in Aceton-Wassergemischen wurde ein Leitfähigkeitsmesser Type LBR der Firma Wissenschaftlich-Technische Werkstätten (Weilheim/Oberbayern) verwendet. Das Gerät arbeitet bei 50 Hz und 3 kHz. Es ist günstig, mit 50 Hz kleine Leitfähigkeiten zu messen, da hier die Kapazität der

Zuführung und der Messzelle die Messungen stören kann und mit 3 kHz große Leitfähigkeiten, da hier schon merkliche Fehler durch Polarisierung auftreten können. Mit 50 Hz wurden Leitfähigkeiten von 10^{-4} - 10^{-5} Siemens gemessen, mit 3 kHz Leitfähigkeiten von 10^{-2} - 10^{-4} .

Einige technische Daten der Messbrücke:

Meßbereich für

Leitfähigkeiten: 10^{-1} - 10^{-9} Siemens
bei entsprechenden Elektroden

Meßgenauigkeit:

von 0,1 - 1 Ohm $\pm$ 5 - 10%
von 1 - 10 MOhm $\pm$ 1%
von 10 M - 100 MOhm $\pm$ 2%
von 100 - 1000 MOhm $\pm$ 5 - 10%

Meßspannung:

ca. 6 V

Anzeigeempfindlichkeit: $\Delta R/R = 2 \times 10^{-3}$

Nullindikator:

Magischer Fächer

Die Brücke besteht im wesentlichen aus zwei Teilen: einem Frequenzgenerator und einer Wheatstone-Brücke. Störungen durch kapazitive Widerstände der Zuleitung und der Zelle können durch einen Phasenabgleich kompensiert werden.

Abb. 6 zeigt eine Schaltskizze des Gerätes. Näheres über das Gerät erfährt man in der Beschreibung und Bedienungsanleitung (41).

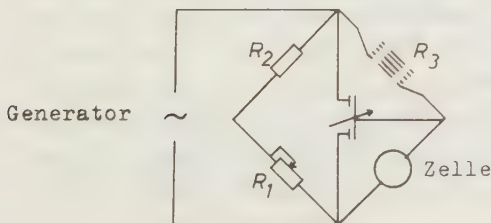


Abb. 6

Schaltskizze der WTW-Meßbrücke Type LBR

b. Thermostatisierung:

Der Autoklav stand in einem Ölbad, das mit einem Einstellthermostaten der Firma Messgeräte-Werk Lauda thermostatisiert war. Das Ölbad hatte ein Volumen von etwa 100 l und war mit reinem Paraffinöl gefüllt. Die Temperatur blieb mit dieser Anordnung auf $\pm 0,05$ °C konstant, was mit einem Thermometer, das auf $1/10$ °C ablesbar war, kontrolliert werden konnte. Das Thermometer war geeicht, ein Prüfprotokoll erlaubte eine genaue Angabe der Versuchstemperatur.

c. Bestimmung der Zellkonstanten:

Die Zellkonstante wurde nach den Angaben von Jones und Bradshaw (42) bestimmt. Dabei stellte sich jedoch heraus, daß diese Methode für Leitfähigkeitsmessungen sehr genau war. Für unsere Zwecke genügte es, mit Normallösungen zu arbeiten und die Leitfähigkeiten der KCl-Lösungen in Wasser in den einschlägigen Nachschlagwerken (43) nachzusehen. Wir stellten eine 0,01 n KCl-Lösung durch Einwiegen von gut getrocknetem KCl mit einer Halbmikrowaage und Lösung in Leitfähigkeitswasser her. Nachdem die Zelle etwa eine Stunde an dem von uns konstruierten Autoklavenverschluß in das thermostatisierte Ölbad eingehängt worden war, wurde die Leitfähigkeit (s) gemessen und die Konstante (k) nach Gleichung 4 bestimmt.

Trotz aller Vorsicht bei der Druckerhöhung und dem Druckablaß konnte es nicht immer vermieden werden, daß die Änderung der Zellkonstanten von Versuch zu Versuch außerhalb der Fehlergrenze der Konstantenbestimmung lag. Dennoch wurde durch die wiederholte Kontrolle der Konstanten nach jeder Versuchsserie unter hohen Drucken eine Genauigkeit von $\pm 0,5\%$ erreicht. Der Wert unserer Konstanten lag bei $0,790 \text{ cm}^{-1}$.

d. Herstellung der Lösungen und Konzentrationsbestimmungen:

Zunächst wurden einmal etwa 0,1 n Lösungen von HCl in vier verschiedenen Aceton-Wassergemischen dadurch hergestellt, daß wir eine entsprechende Menge wässriger Salzsäure mit reinem Aceton mischten. Indem wir verschieden starke HCl-Lösungen zumischten, konnte erreicht werden, daß die resultierende Lösung den gewünschten Wassergehalt enthielt. Bei der genauen Berechnung der Wasserkonzentrationen wurde schließlich noch der Wassergehalt des reinen Acetons berücksichtigt, der vorher durch eine Karl Fischer-Titration bestimmt wurde.

Als Ausgangssubstanzen wurden p.a.-Lösungen von konz. Salzsäure und Aceton p.a. der Firma Merck in Darmstadt verwendet.

Die nun ca. 0,1 n HCl-Lösungen wurden einige Male mit den entsprechenden Aceton-Wassergemischen bis zu einer Konzentration von etwa 0,001 Mol/l HCl verdünnt. Die genaue HCl-Konzentration wurde argentometrisch mit einer 0,01 n Silbernitratlösung bestimmt. Genau 10 ml der jeweiligen HCl-Lösung wurden mit Methanol verdünnt und nach Zugabe von etwa 2 ml 2 n H_2SO_4 potentiometrisch titriert. Die Titration wurde mit einer Silber-Silberchlorid-Einstabmeßkette und einem Knick-Verstärkungspotentiometer durchgeführt (44). Methanol wurde zur Verdünnung deshalb genommen, weil in diesem Lösungsmittel der Äquivalentspunkt am besten zu erkennen war.

Mit dieser Methode war es möglich, auf $\pm 0,01$ ml genau zu titrieren, was bei einem durchschnittlichen Verbrauch von 5 ml einen Fehler von 0,2% ausmacht.

e. Korrekturen der Konzentrationen:

Dadurch daß die HCl-Konzentrationen in Mol/l unter Normalbedingungen (20 °C; 1 Atmosphäre) angegeben werden, müssen diese Konzentrationsangaben für höhere

Temperaturen und Drucke berichtigt werden. Da nun aber keine Kompressionen unter unseren Bedingungen (45°C , Drucke bis zu 1500 kp/cm^2 und vier verschiedene Wasserkonzentrationen) gemessen werden konnten, und wir auch keine Literaturwerte fanden, sahen wir uns gezwungen, die Kompressionen von reinem Aceton zur Konzentrationskorrektur heranzuziehen. Im folgenden soll gezeigt werden, daß dies eine gute Näherung ist.

Gesucht sind die relativen Volumina $f = V_{t,p}/V_{20,1}$, durch die alle Konzentrationen dividiert werden müssen, um auf die richtigen Werte zu kommen. Eine Arbeit von Newitt und Weale (45) gibt eine Kompressionsisotherme (25°C und 1000 Atm) für Aceton-Wassergemische an, wobei von reinem Wasser bis zu reinem Aceton mehrere Zusammensetzungen durchgemessen wurden.

Wenn nun die Werte der relativen Volumina der von uns verwendeten Lösungsmittelgemische, die aus der Arbeit von Newitt und Weale berechnet, bzw. interpoliert werden können, sich innerhalb der Fehlergrenze der HCl-Bestimmung von den f -Werten des reinen Acetons (von Bridgman gemessen (46)) unterscheiden, dann können wir in erster Näherung die f -Werte des reinen Acetons verwenden.

Wir müssen uns jedoch auf den Vergleich der f -Werte für 25°C und 1000 Atm beschränken, da Newitt und Weale nur unter diesen Bedingungen gemessen haben. Sie geben die Volumenänderungen durch k -Werte an, wobei k durch folgende Beziehung definiert ist:

$$k = \Delta V / V_0 \quad 10$$

$$\Delta V = V_{1,25} - V_{1000,25} \quad (\text{Volumenänderung bei } 1000 \text{ Atm und } 25^{\circ}\text{C})$$

$$V_0 = V_{1,25} \quad (\text{Volumen bei } 1 \text{ Atm und } 25^{\circ}\text{C})$$

Das hundertfache von k stellt dann die prozentuale

Volumenänderung dar. Tabelle 1 führt die von Newitt und Weale gemessenen Werte auf.

<u>Molenbruch Aceton</u>	<u>Gew.% Aceton</u>	<u>100 k</u>
0	0	3,96
0,0172	5,32	3,79
0,0585	16,69	3,69
0,1160	29,71	3,88
0,2016	44,86	4,27
0,4601	73,30	5,77
0,6780	87,16	6,83
1,0000	100,00	8,18

Tab. 1

Prozentuale Volumenänderung von Aceton-Wassergemischen bei 1000 Atm und 25 °C.

Daraus wurden die k-Werte für unsere Wassergehalte interpoliert und in relative Volumina aus einer aus Gleichung 10 folgenden Beziehung umgerechnet.

$$1 - k = V_{1000,25}/V_{1,25} = f \quad 11$$

Tabelle 2 zeigt die Werte von f bei 1000 Atm und 25 °C für reines Aceton (46), für unsere Mischungen (45) und für reines Wasser (47). In der letzten Spalte ist die prozentuale Abweichung der f-Werte der Mischungen von dem Wert des reinen Acetons angegeben.

<u>Gew.% Wasser</u>	<u>f</u>	<u>% Abweichung</u>
100	0,9609	4,7
6,11	0,9249	0,7
2,73	0,9213	0,3
1,48	0,9200	0,2
0,88	0,9193	0,1
0	0,9182	-

Tab. 2

Kompressionen von Aceton-Wassergemischen.

Der Fehler der Konzentrationsbestimmung beträgt im ungünstigsten Fall etwa 0,5%, so daß die Ungenauigkeit, die durch die relativen Volumina des Acetons hervorgerufen wird, für die drei Aceton-Wassergemische mit den niedrigsten Wassergehalten innerhalb der Fehlergrenze der Konzentrationsbestimmung liegt. Die Abweichung der vierten Lösung liegt so wenig über der Fehlergrenze, daß wir uns entschlossen, auch hier die f -Werte des Acetons zu verwenden.

Dies alles gilt nur für 25 °C und einen Druck von 1000 Atm. Eine gröbere Vereinfachung bestand nun in der Annahme, daß wir dieses Näherungsverfahren auch für eine Temperatur von 45 °C und für Drucke von 1, 500, 1000 und 1500 kp/cm² anwendeten. Wir taten dies, weil wir zeigen konnten, daß die Kurven, entstanden durch Auftragen von f gegen den Druck, sich bei höheren Temperaturen nur durch eine Parallellverschiebung unterscheiden (Kurven für reines Aceton).

Tabelle 3 gibt die relativen Volumina des reinen Acetons bei einer Temperatur von 45 °C an, die der Arbeit von Bridgman entnommen sind (46).

P	1	500	1000	1500 (kp/cm ²)
f	1,0380	0,9830	0,9505	0,9245

Tab. 3

Relative Volumina für reines Aceton.

f. Fehlerbetrachtung:

Der Fehler der Äquivalentleitfähigkeit wird durch Ungenauigkeiten der Bestimmung der Zellkonstanten, die sich wie oben schon erwähnt, durch die Druckaufgabe etwas verändert, des Druckes, der HCl-Konzentration, der Temperatur und der Genauigkeit der Messbrücke bestimmt. Im folgenden sollen die Auswirkungen dieser Einzelfehler durch die Methode der partiellen Differentiation bestimmt werden. Mit den Gleichungen 4

und 6 läßt sich die Äquivalentleitfähigkeit durch den Ausdruck

$$\Lambda = 1000 \text{ k s/c} \quad 12$$

wiedergeben.

Für die prozentischen Fehler, hervorgerufen durch Ungenauigkeit der Zellkonstanten, der Leitfähigkeit und der Konzentration gelten die Beziehungen:

$$\frac{\Delta_k \Lambda}{\Lambda} = \frac{\partial \Lambda / \partial k \cdot \Delta k}{\Lambda} = \frac{1}{k} \cdot \Delta k \quad 13$$

$$\frac{\Delta_s \Lambda}{\Lambda} = \frac{\partial \Lambda / \partial s \cdot \Delta s}{\Lambda} = \frac{1}{s} \cdot \Delta s \quad 14$$

$$\frac{\Delta_c \Lambda}{\Lambda} = \frac{\partial \Lambda / \partial c \cdot \Delta c}{\Lambda} = -\frac{1}{c} \cdot \Delta c \quad 15$$

Der Fehler der Bestimmung der Zellkonstanten dürfte der größte sein, da durch die Druckaufgabe die beiden Platinplatten ihre Lage trotz aller Vorsichtsmaßnahmen etwas verändern. Bei einer Konstanten von $0,595 \text{ cm}^{-1}$ stellten wir eine Schwankung des k-Wertes von $\pm 0,005 \text{ cm}^{-1}$ fest. Nach Gleichung 13 überträgt sich dieser Fehler auf den Wert von Λ mit ca. $\pm 1\%$.

Die Messgenauigkeit der Brücke zwischen Widerstandswerten von 1 Ohm bis zu 1 MOhm beträgt nach der Anleitung (41) 0,5 - 1%. Dieser Fehler geht mit der gleichen Größe in die Äquivalentleitfähigkeit ein.

Da wir unsere Titrations potentiometrisch mit einer Mikrobürette durchführten, konnten wir auf $\pm 0,01 \text{ ml}$ genau titrieren, was bei einem durchschnittlichen Verbrauch von 5 ml $\pm 0,2\%$ ausmacht und bei einem minimalen Verbrauch von 2,00 ml $\pm 0,5\%$. Auch hier geht der Fehler der Titrationsmethode mit der gleichen Größe in den Λ -Wert ein. Nur bei den Messungen in dem Aceton-Wassergemisch der höchsten Wasserkonzentration erhöht sich der Fehler etwas, da, wie in Abschnitt B.3.f. schon beschrieben, die Werte für die relativen Volumina ungenauer werden.

Wenn man annimmt, daß die Temperaturabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit in erster Näherung linear ist, so ist der Fehler, der durch eine Temperaturschwankung von $\pm 0,05$ °C hervorgerufen wird, so klein, daß er nicht berücksichtigt zu werden braucht.

Die Anzeigegenauigkeit des verwendeten Feinmessungsmanometer beträgt nach dem Prüfprotokoll maximal 1%. Die Reibung des Teflonstopfens im KPG-Rohr der Zelle ist so gering, daß sie vernachlässigt werden kann. Die maximale Änderung der Äquivalentleitfähigkeit bei einem Druck von 1500 kp/cm^2 beträgt bei dem Aceton-Wassergemisch mit der höchsten Wasserkonzentration etwa 10%, bei dem mit der niedrigsten etwa 60%. Dies bedeutet, daß sich der Fehler des Druckes auf die Äquivalentleitfähigkeit im ersten Fall mit 0,1% und im zweiten mit 0,6% auswirkt, im Durchschnitt etwa 0,3%.

Nach dem Gauss'schen Verteilungsgesetz für den maximalen prozentischen Fehler der Äquivalentleitfähigkeit erhalten wir einen Wert von

$$\frac{\Delta A}{A} = \pm \sqrt{1^2 + 1^2 + 0,5^2 + 0,3^2} = 1,5\%.$$

B.4. Gang der Messungen und Messergebnisse.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden bei einer Temperatur von 45 °C durchgeführt. Nach der gründlichen Reinigung mit konzentrierter Salpetersäure, Wasser und Aceton wurde die Zelle eine Stunde lang bei 50 °C getrocknet. Die zu messende Lösung wurde bis zum Rande eingefüllt und mit dem Schliffstopfen so verschlossen, daß keine Luft mehr in der Zelle war. Nach dem Anschluß an den Autoklavenverschluß wurde die Zelle in den thermostatisierten Autoklaven eingehängt. Es zeigte sich, daß eine halbe Stunde

ausreichte, um den Inhalt auf die gewünschte Temperatur zu bringen. Zunächst wurde unter Normaldruck gemessen und dann, nachdem der Autoklav mit der Zylinderschraube fest verschlossen war, unter höheren Drucken. Auch bei den Messungen unter hohen Drucken mußte etwa eine halbe Stunde gewartet werden, bis die Kompressionswärme abgeführt war. Nach der Messung unter dem höchsten Druck (1500 kp/cm^2) wurde der Druck langsam abgelassen und nach dem Temperatúrausgleich nachkontrolliert, ob der anfangs bei 1 Atm gemessene Wert reproduzierbar war. Anhand dieses Wertes konnten wir feststellen, daß die Zelle dicht war und innerhalb der Fehlergrenze die Zellkonstante ihren Wert behielt.

Wir führten die Messungen bei vier verschiedenen Wasserkonzentrationen, vier verschiedenen HCl-Konzentrationen und bei Drucken von 1, 500, 1000 und 1500 kp/cm^2 durch.

Die vier verschiedenen Wasserkonzentrationen sind in Tabelle 4 wiedergegeben. Die Angaben der Wasserkonzentrationen sind bei der höchsten mit einem Fehler von 0,01%, bei der niedrigsten mit einem von 0,5% behaftet.

Lösungsmittel-

gemisch Nr.	Vol%	Gew.%	Mol/l
I	4,95	6,11	2,75
II	2,18	2,73	1,21
III	1,18	1,48	0,65
IV	0,70	0,88	0,39

Tab. 4

Wassergehalte der Lösungsmittelgemische.

Tabelle 5 - 8 zeigt die Messergebnisse.

P (kp/cm^2)	$\kappa (\text{cm}^{-1} \text{Ohm}^{-1})$	$c(\text{HCl})^{\text{korr.}}$ (Mol/l)	$\Lambda (1/\text{Ohm cm Mol})$
	$9,94 \times 10^{-4}$	0,0923	10,8
	6,31 "	0,0461	13,7
1	2,26 "	0,0093	24,3
	1,49 "	0,0046	32,5

P (kp/cm ²)	κ (cm ⁻¹ Ohm ⁻¹)	^{korrr.} c(HCl) (Mol/l)	Λ (1/Ohm cm Mol)
	10,1 x 10 ⁻⁴	0,0975	10,3
500	6,37 "	0,0487	13,1
	2,30 "	0,0099	23,3
	1,50 "	0,0049	30,6
	9,88 "	0,1008	9,80
1000	6,37 "	0,0504	12,6
	2,30 "	0,0102	22,6
	1,50 "	0,0050	30,0
	9,58 "	0,1036	9,25
1500	6,31 "	0,0518	12,2
	2,27 "	0,0105	21,6
	1,50 "	0,0052	28,8

Tab. 5

Leitfähigkeiten von HCl in Aceton-Wassergemisch I (4,95 Vol%)

P (kp/cm ²)	κ (cm ⁻¹ Ohm ⁻¹)	^{korrr.} c(HCl) (Mol/l)	Λ (1/Ohm cm Mol)
	5,00x 10 ⁻⁴	0,0877	5,71
1	2,79 "	0,0442	6,30
	0,402 "	0,0045	8,93
	0,330 "	0,0029	11,6
	5,43 "	0,0926	5,87
500	3,11 "	0,0467	6,65
	0,456 "	0,0048	9,50
	0,375 "	0,0030	12,5
	5,56 "	0,0957	5,81
1000	3,20 "	0,0483	6,62
	0,484 "	0,0049	9,88
	0,399 "	0,0031	12,8
	5,53 "	0,0984	5,62
1500	3,20 "	0,0496	6,44
	0,500 "	0,0051	9,80
	0,411 "	0,0032	12,8

Tab. 6

Leitfähigkeiten von HCl in Aceton-Wassergemisch II (2,18 Vol%)

P (kp/cm ²)	κ (cm ⁻¹ Ohm ⁻¹)	^{korr.} c(HCl) (Mol/l)	Λ (1/Ohm cm Mol)
1	20,3 x 10 ⁻⁵	0,0821	2,48
	10,8 "	0,0409	2,63
	1,53 "	0,0042	3,64
	1,35 "	0,0026	5,26
500	23,8 "	0,0867	2,75
	12,9 "	0,0432	3,00
	1,89 "	0,0045	4,19
	1,59 "	0,0027	5,84
1000	25,4 "	0,0896	2,84
	14,0 "	0,0447	3,14
	2,13 "	0,0046	4,63
	1,77 "	0,0028	6,29
1500	25,88 "	0,0922	2,81
	14,6 "	0,0460	3,17
	2,29 "	0,0048	4,76
	1,89 "	0,0029	6,55

Tab. 7

Leitfähigkeiten von HCl in Aceton-Wassergemisch III (1,18 Vol.%)

P (kp/cm ²)	κ (cm ⁻¹ Ohm ⁻¹)	^{korr.} c(HCl) (Mol/l)	Λ (1/Ohm cm Mol)
1	6,43 x 10 ⁻⁵	0,0462	1,39
	1,73 "	0,0093	1,86
	1,14 "	0,0041	2,79
	0,655 "	0,0014	4,64
500	8,81 "	0,0488	1,80
	2,21 "	0,0099	2,23
	1,47 "	0,0044	3,34
	0,732 "	0,0015	4,91
1000	10,7 "	0,0505	2,11
	2,71 "	0,0102	2,65
	1,67 "	0,0045	3,70
	0,815 "	0,0015	5,29
1500	11,8 "	0,0519	2,28
	3,01 "	0,0105	2,86
	1,78 "	0,0047	3,79
	0,887 "	0,0016	5,61

Tab. 8

Tab. 8: Leitfähigkeiten von HCl in Aceton-Wassergemisch IV
(0,70 Vol%)

Die Streuung der Λ -Werte liegt bei etwa 2%, was mit dem in Abschnitt B.3.g. berechneten Fehler übereinstimmt.

B.5. Auswertung der Messungen.

Zur Bestimmung der Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung (Λ_∞) erschien uns die Kurve der Funktion $\log \Lambda = f(\sqrt{c})$ am geeignetsten. Da die Äquivalentleitfähigkeit bei kleinen Konzentrationen der Salzsäure sehr stark zunimmt, wird die Bestimmung von Λ_∞ erschwert und der Fehler wird dadurch um vieles größer. Die Λ_∞ -Werte sind in erster Näherung bei jeder Wasserkonzentration des Lösungsmittelgemisches unabhängig vom Druck.

In Tabelle 9 sind die Werte $\log \Lambda$, $\sqrt{c}$ und die Äquivalentleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung, die durch die Abbildungen 7 - 10 ermittelt wurden, dargestellt. Die Genauigkeit der Λ_∞ -Werte liegt zwischen 2 und 5%.

P (kp/cm ²)	H ₂ O-Konz. (Vol%)	log Λ	$\sqrt{c}$	Λ_∞ (l/MolcmOhm)
1	0,70	0,143	0,215	9,1
		0,270	0,096	
		0,445	0,064	
		0,667	0,038	
500		0,256	0,221	
		0,348	0,100	
		0,524	0,066	
		0,691	0,039	
1000		0,324	0,225	
		0,424	0,101	
		0,568	0,067	
		0,724	0,039	
1500		0,358	0,228	
		0,457	0,102	
		0,578	0,069	
		0,749	0,040	

P (kp/cm ²)	H ₂ O-Konz. (Vol%)	log Λ	$\sqrt{c}$	Λ (l/MolcmOhm)
1	1,18	0,394	0,287	18,6
		0,421	0,202	
		0,561	0,065	
		0,721	0,051	
500		0,439	0,294	
		0,478	0,208	
		0,622	0,067	
		0,767	0,052	
1000		0,453	0,299	
		0,497	0,211	
		0,666	0,068	
		0,799	0,053	
1500		0,448	0,304	
		0,501	0,214	
		0,678	0,069	
		0,816	0,054	
1	2,18	0,756	0,296	35,5
		0,799	0,210	
		0,951	0,067	
		1,064	0,053	
500		0,768	0,304	
		0,823	0,216	
		0,978	0,069	
		1,096	0,055	
1000		0,764	0,309	
		0,821	0,220	
		0,995	0,070	
		1,108	0,056	
1500		0,750	0,314	
		0,809	0,223	
		0,991	0,071	
	1,109	0,057		

P (kp/cm ²)	H ₂ O-Konz(Vol%)	log Λ	$\sqrt{c}$	$\Lambda_c(1/\text{Mol cm Ohm})$
1	4,95	1,032	0,304	63,1
		1,136	0,215	
		1,386	0,096	
		1,511	0,068	
500		1,014	0,312	
		1,116	0,221	
		1,367	0,100	
		1,486	0,070	
1000		0,991	0,317	
		1,101	0,225	
		1,354	0,101	
		1,477	0,071	
1500		0,966	0,322	
		1,086	0,228	
		1,335	0,102	
		1,460	0,072	

Tab. 9

Aquivalentleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung.

Die grafischen Darstellungen der Leitfähigkeiten gegen die verschiedenen Konzentrationen lassen erkennen, daß die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit von der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches abhängt. Um dies deutlicher erkennen zu können, tragen wir $[\Lambda_p - \Lambda_i / \Lambda_i] \cdot 100$ für die HCl-Konzentrationen von 0,0900, 0,0225 und 0,0025 Mol/l gegen den Druck auf, wobei $\Delta \Lambda_i / \Lambda_i \cdot 100$ die prozentuale Abweichung der Äquivalentleitfähigkeit mit dem Druck darstellt. Diese Werte ermittelten wir aus den Abbildungen 7 - 10.

Tabelle 10 zeigt die prozentualen Abweichungen der Äquivalentleitfähigkeiten. Die Abbildungen 11 - 13 zeigen die grafischen Auswertungen.

Interessant erschien uns auch die Abhängigkeit des Druckeinflusses der Leitfähigkeit von der HCl-Konzentration. In den Abbildungen 14 - 17 sind diese Isobaren eingezeichnet.

Λ

Abb. 7

Äquivalentleitfähigkeit von HCl in Aceton-Wasser-
gemisch mit 0,70 Vol% Wasser

$$\Lambda_0 = 9,1 \text{ (l/Molcm)} \pm 1\%$$

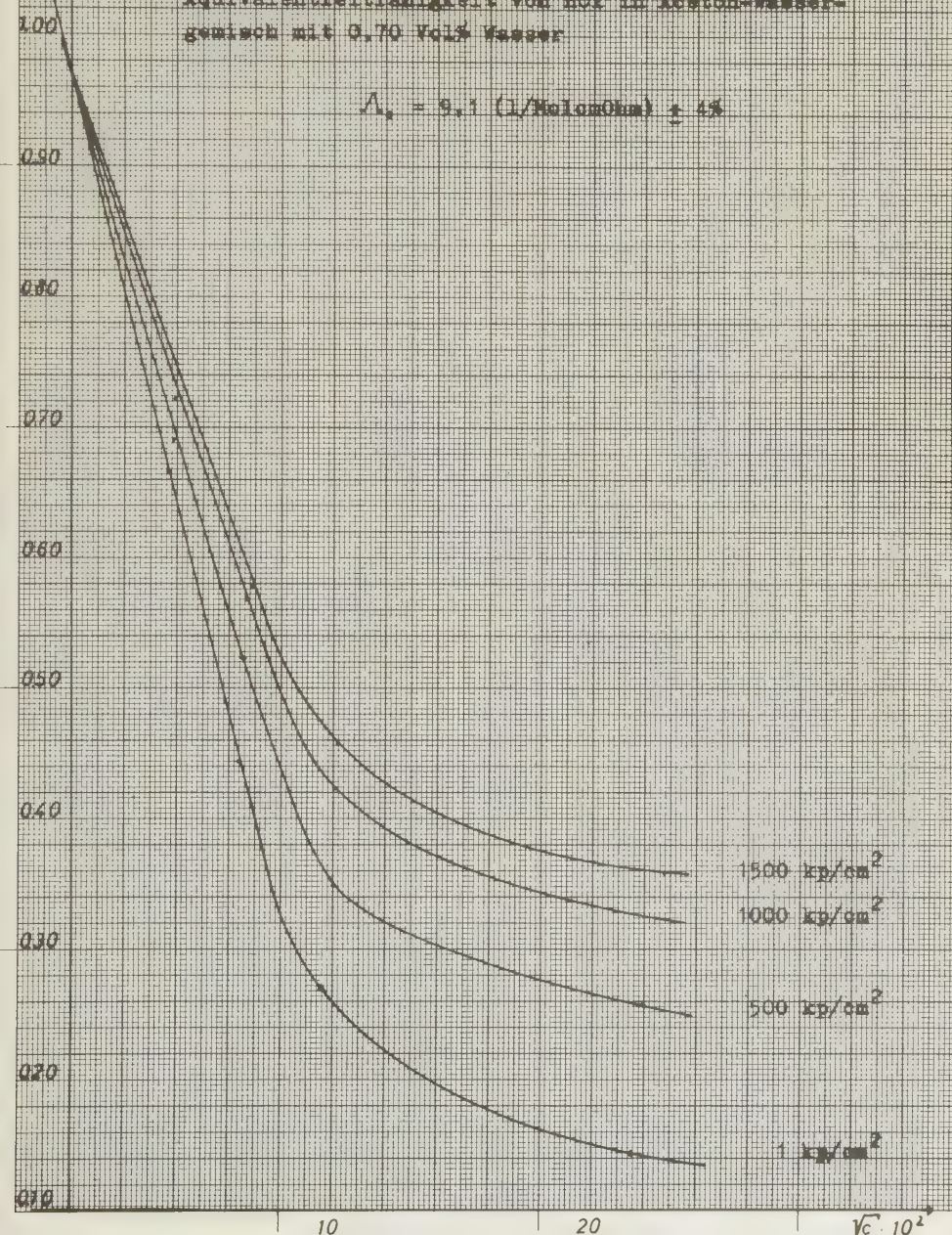


Abb. 3

Äquivalentleitfähigkeit von HCl in Aceton-
Wassergemisch mit 1,18 Vol% Wasser

$$\Lambda_0 = 18,6 \text{ (l/MolcmOhm)} \pm 4\%$$

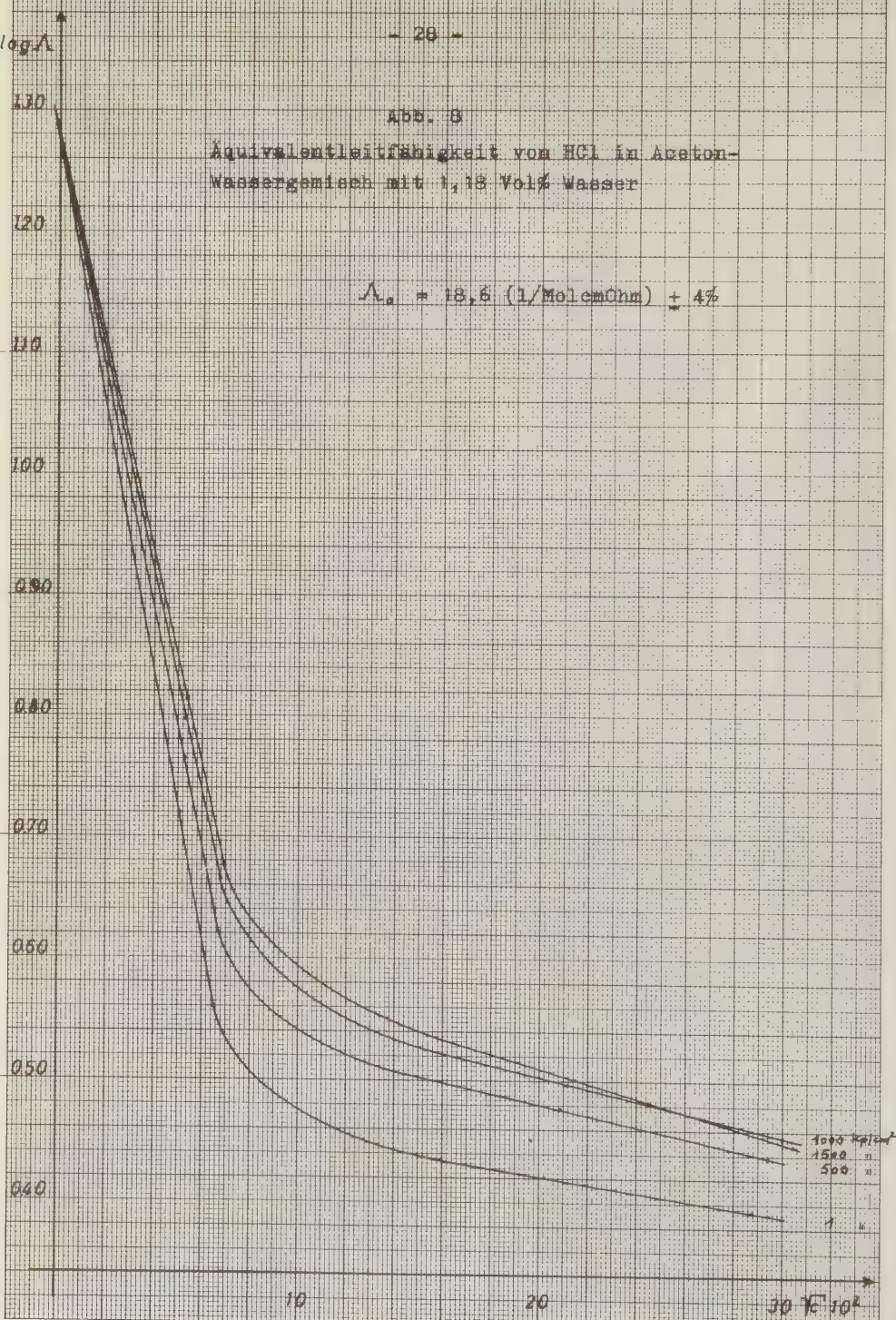


Abb. 9

Äquivalentleitfähigkeit von HCl in Aceton-
Wassergemisch mit 2,18 Vol% Wasser

$$\Lambda_0 = 35,5 \text{ (l/Molcm)} + 5\%$$

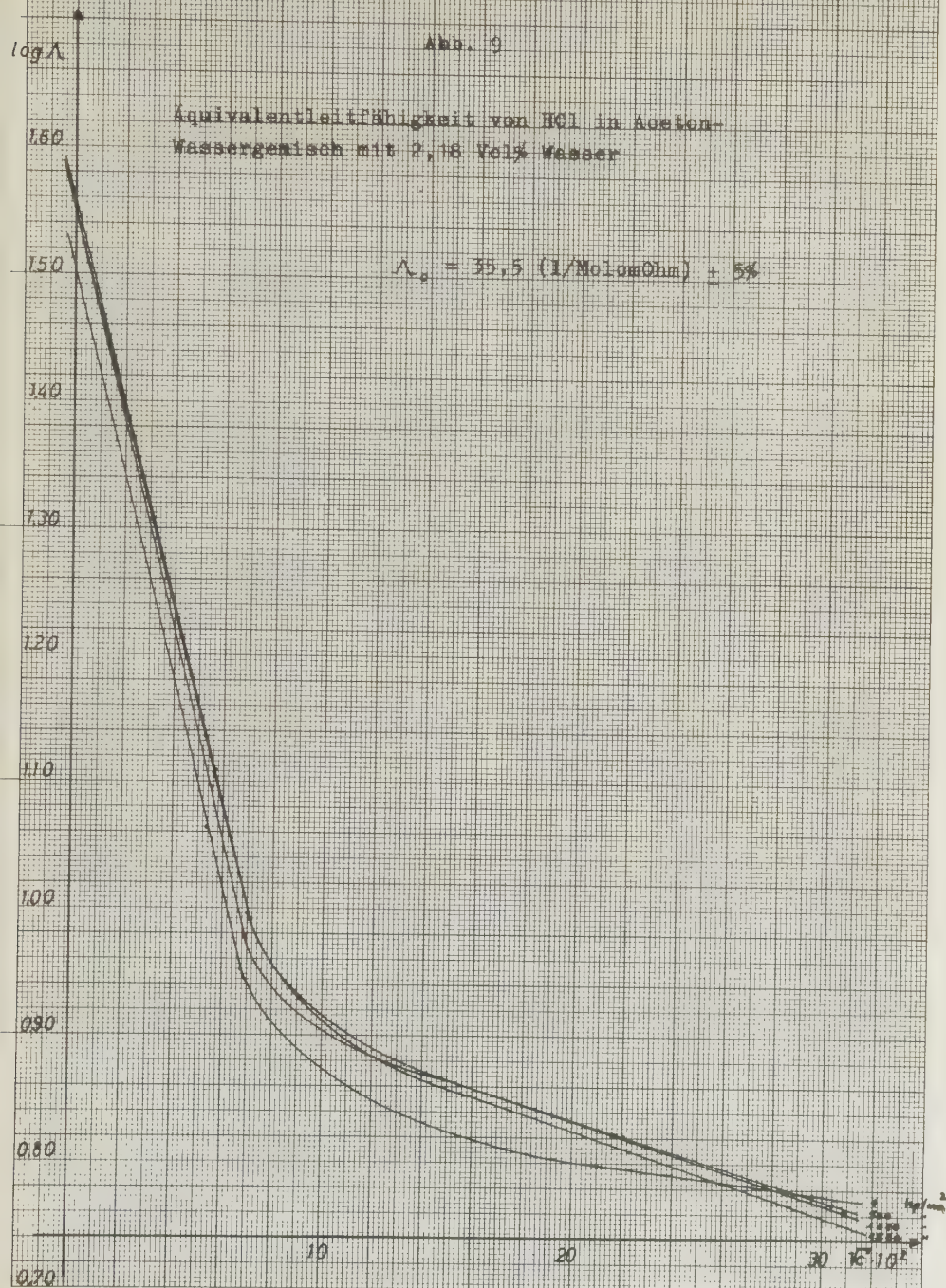
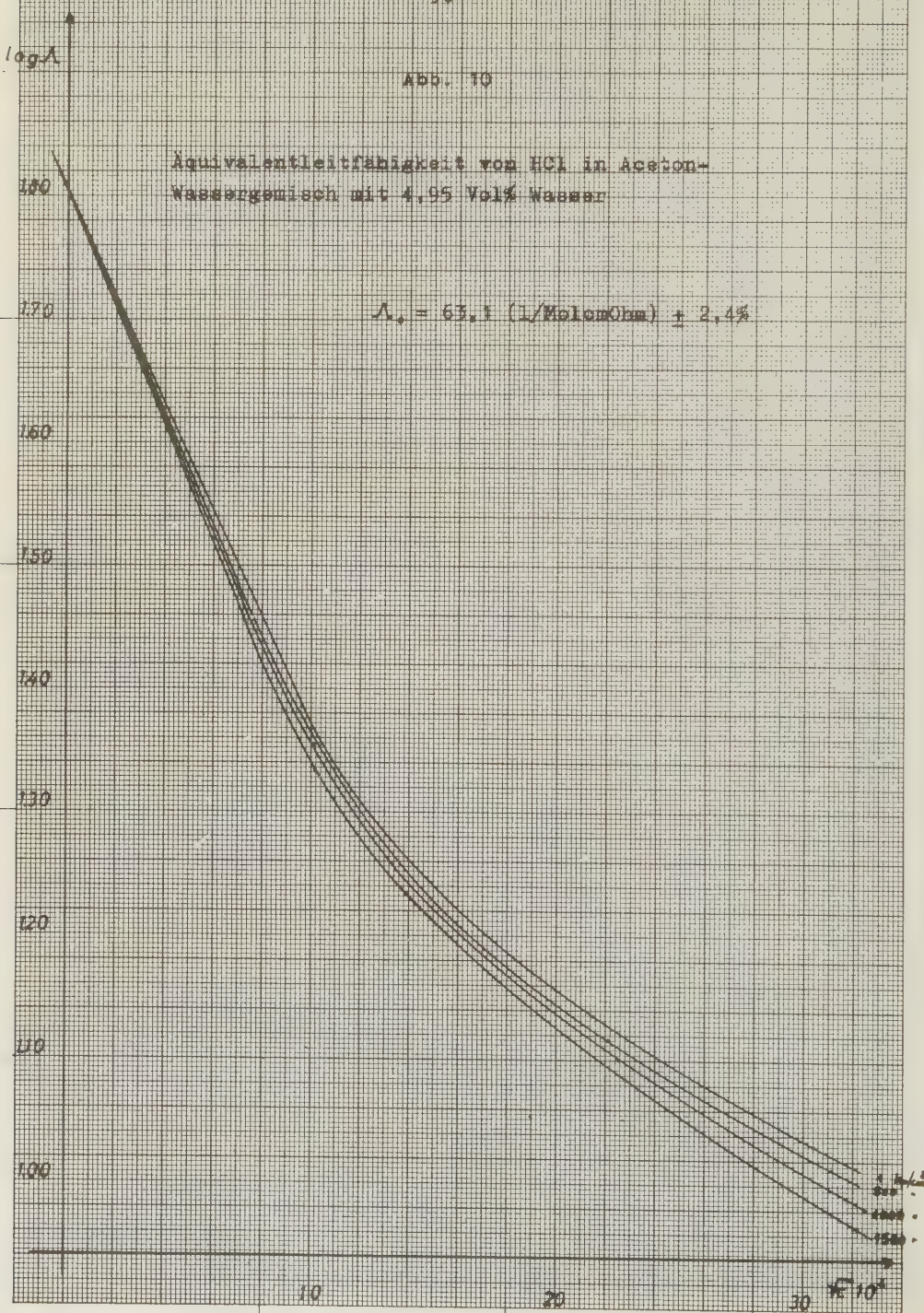


Abb. 10

Äquivalentleitfähigkeit von HCl in Aceton-
Wassergemisch mit 4,95 Vol% Wasser

$$\Lambda_0 = 63,1 \text{ (l/Molcm)} \pm 2,4\%$$



H ₂ O-Konz. in Vol%	HCl-Konz. in Mol/l	P (kp/cm ²)	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_1} 100$	Abb. Nr.
		1	0	
0,70		500	28,5	11
		1000	52,8	
		1500	67,8	
		1	0	
1,18		500	11,2	11
		1000	15,6	
	0,0900	1500	14,8	
		1	0	
2,18		500	-0,92	11
		1000	-1,38	
		1500	-3,63	
		1	0	
4,95		500	-1,76	11
		1000	-5,37	
		1500	-9,19	
		1	0	
0,70		500	29,1	12
		1000	50,0	
		1500	61,8	
		1	0	
1,18		500	15,9	12
		1000	22,4	
	0,0225	1500	26,4	
		1	0	
2,18		500	11,4	12
		1000	11,9	
		1500	9,65	
		1	0	
4,95		500	-2,70	12
		1000	-4,09	
		1500	-6,27	

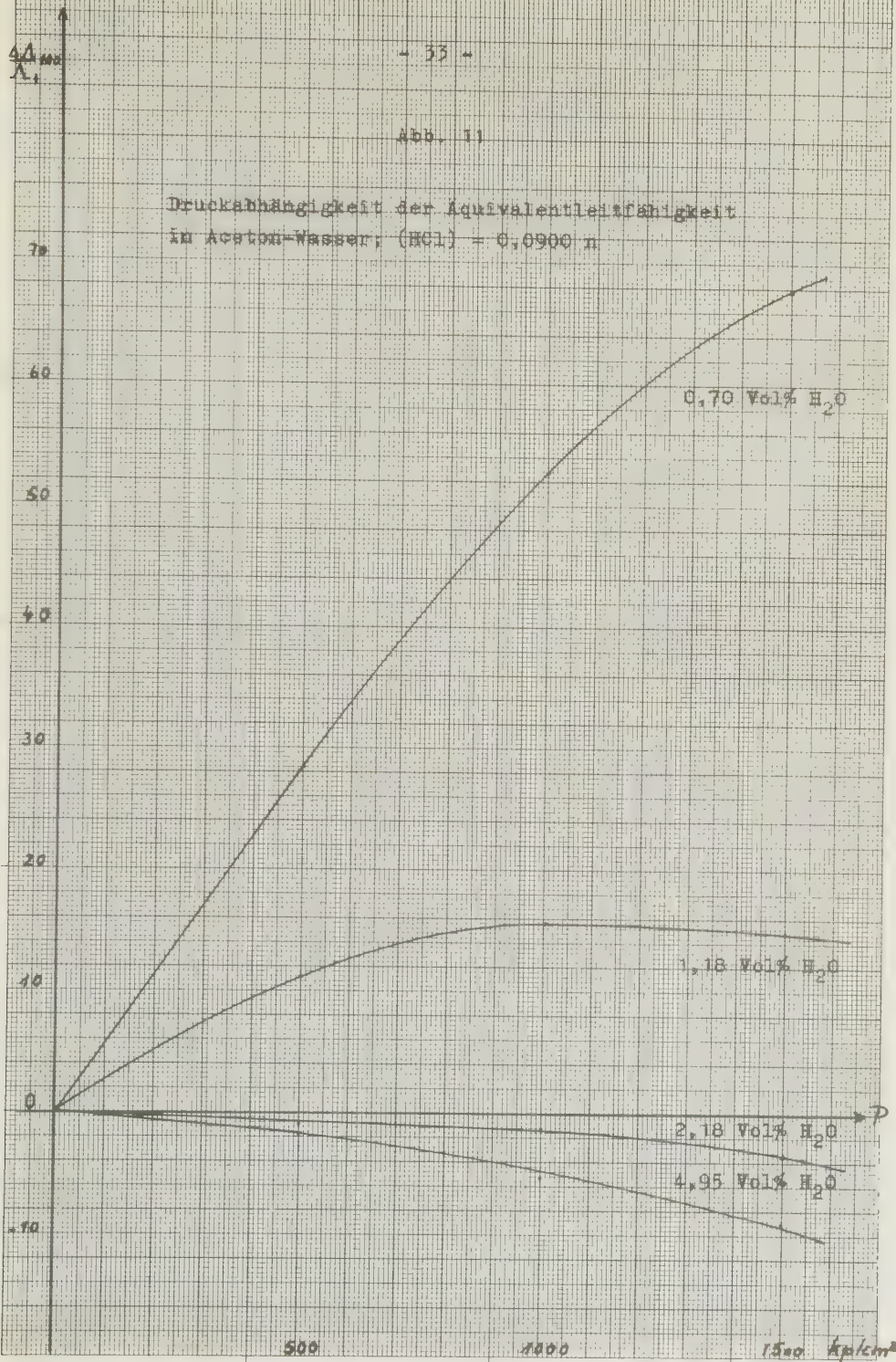
H ₂ O-Konz. in Vol%	HCl-Konz. in Mol/l	P (kp/cm ²)	$\frac{\Delta\Lambda}{\Lambda_0} 100$	Abb. Nr.
		1	0	
0,70		500	14,0	
		1000	25,9	13
		1500	34,6	
		1	0	
1,18		500	16,7	
		1000	27,1	13
	0,0025	1500	32,7	
		1	0	
2,18		500	11,7	
		1000	15,1	13
		1500	17,8	
		1	0	
4,95		500	-2,50	
		1000	-3,41	13
		1500	-5,40	

Tab. 10

Prozentuale Abweichungen der Äquivalentleitfähigkeiten.

Abb. 11

Druckabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit
in Aceton-Wasser; $(HCl) = 0,0900\text{ n}$



$\frac{\Delta A}{A_0}$

Abb. 12

Druckabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit
in Aceton-Wasser: $(HCl) = 0,0225\text{ n}$

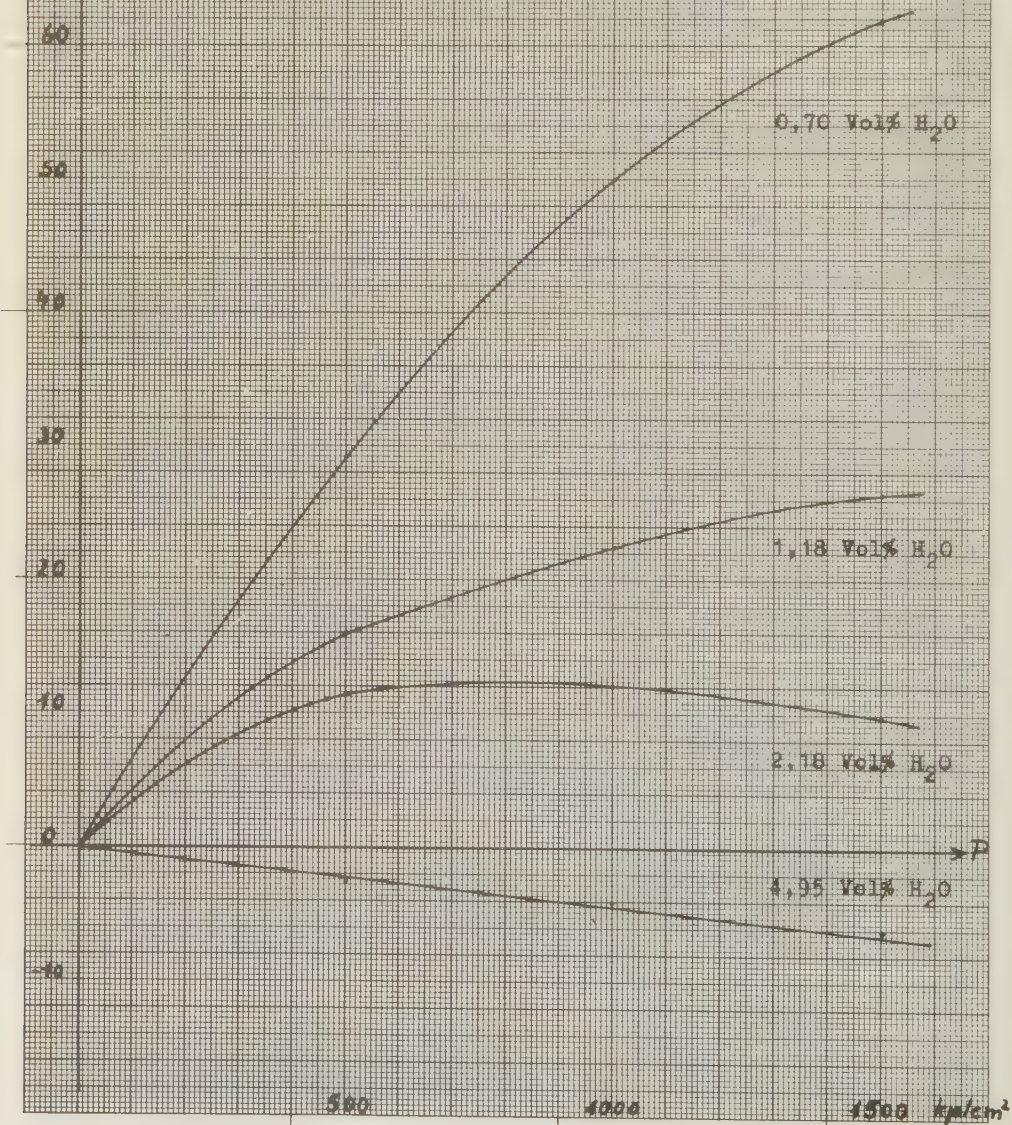


Abb. 13

Druckabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit
in Aceton-Wasser; (HCl) = 0,0025 n

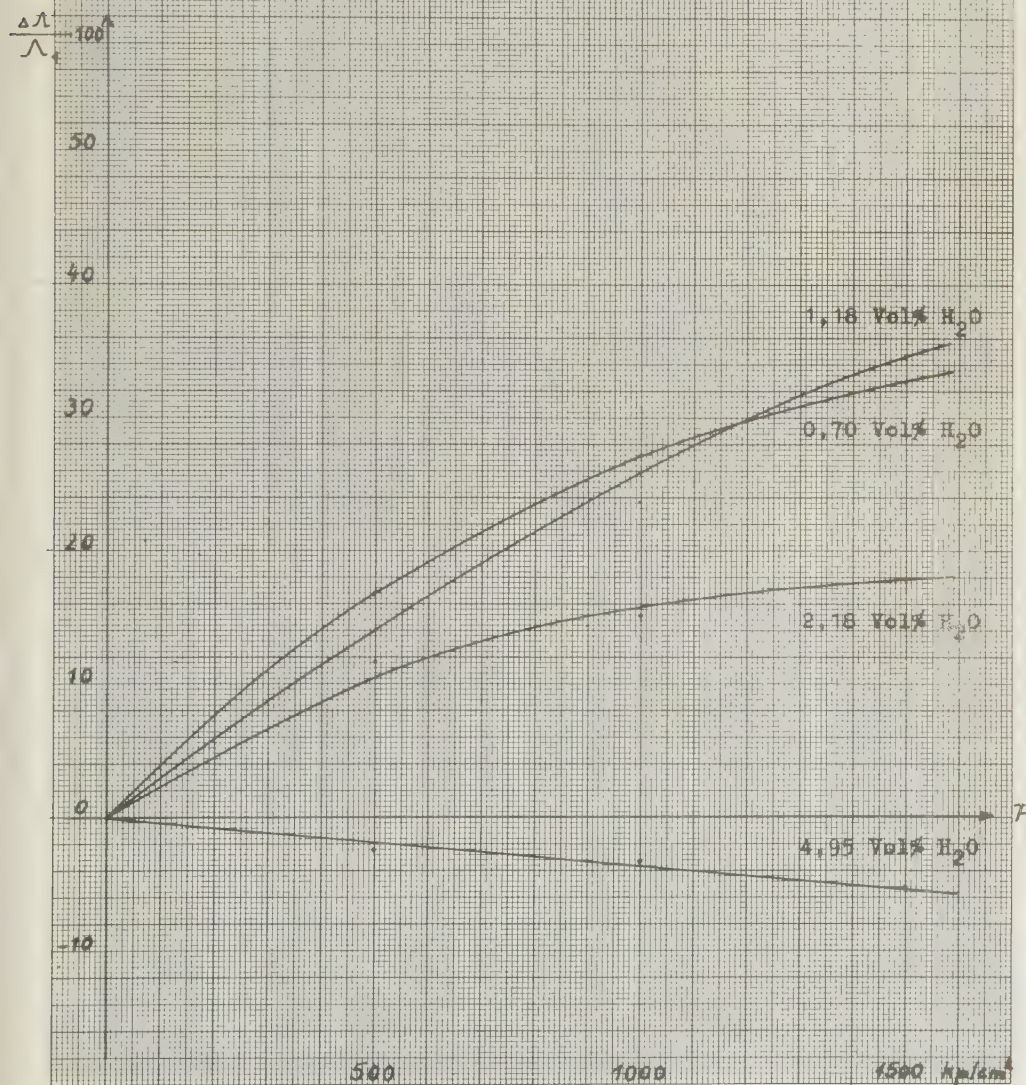


Abb. 14

Die Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit von der HCl-Konzentration; $(H_2O) = 0,70 \text{ Vol\%}$

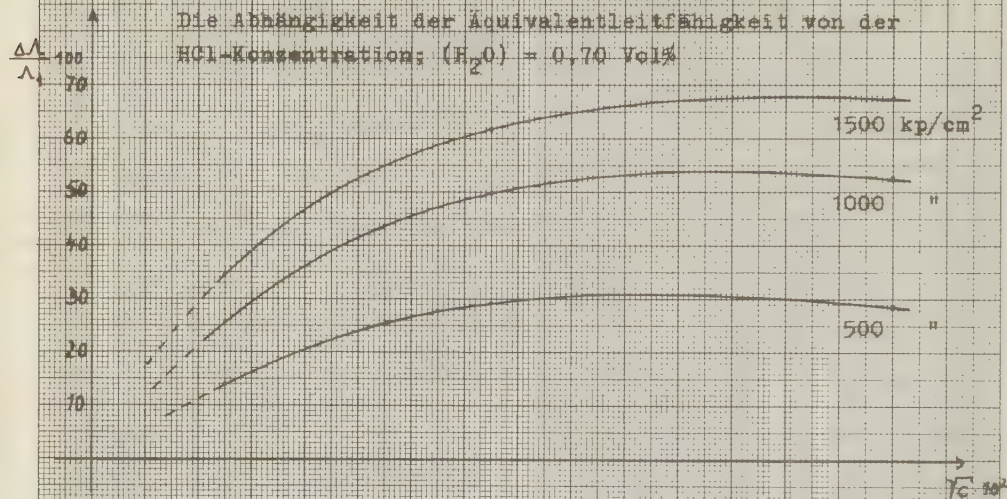
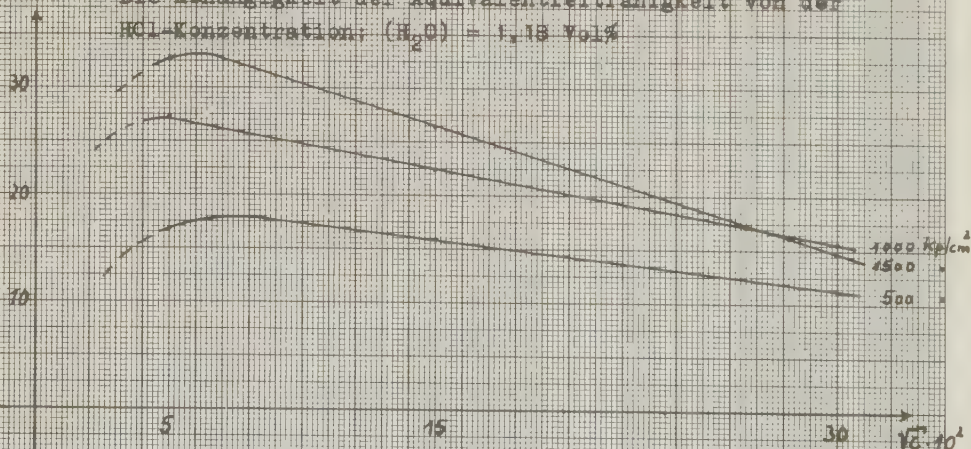


Abb. 15

Die Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit von der HCl-Konzentration; $(H_2O) = 1,18 \text{ Vol\%}$



$\frac{\Delta \lambda}{\lambda_0}$

- 37 -

Abb. 16

Die Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit von der HCl-Konzentration: $(H_2O) = 2,18 \text{ Vol\%}$

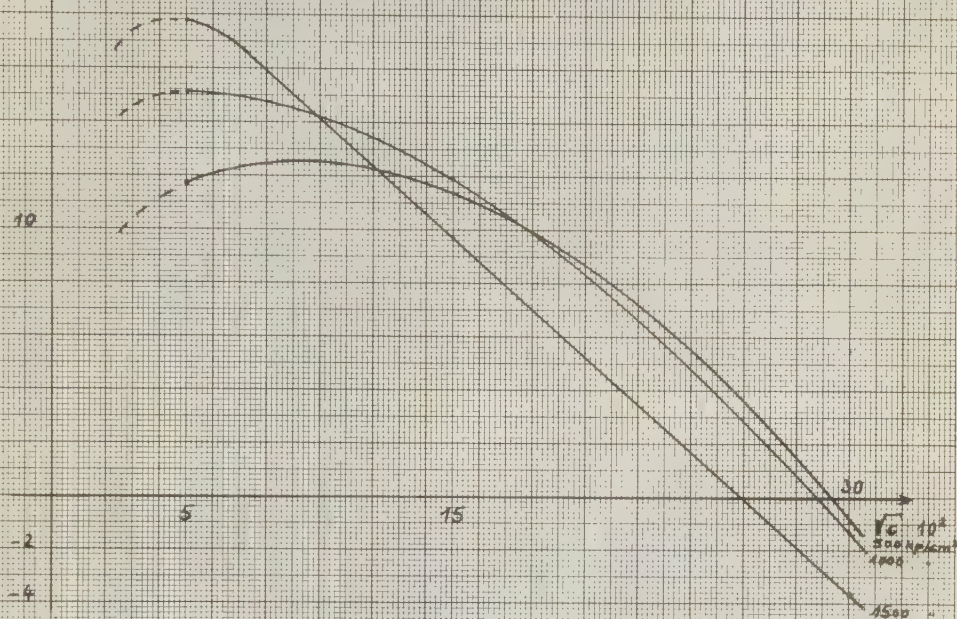
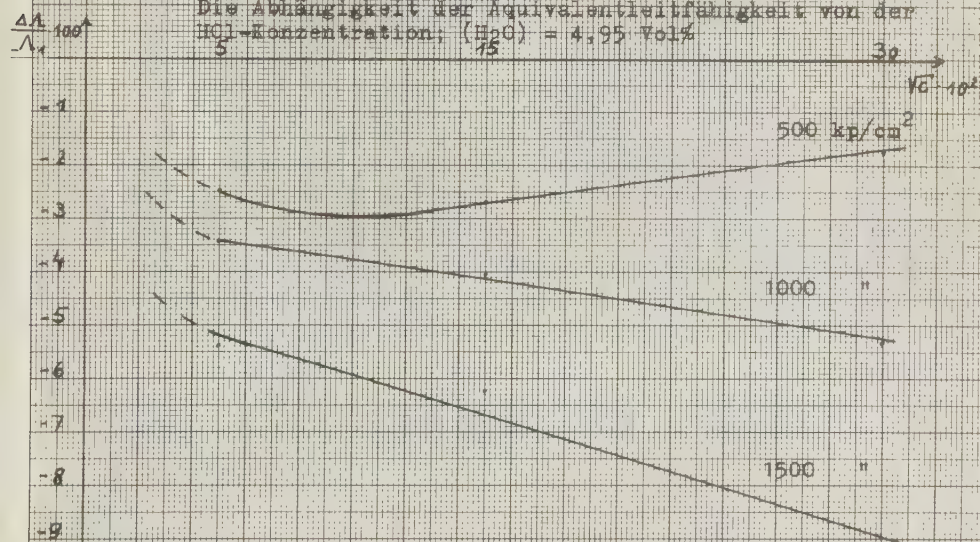


Abb. 17

Die Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit von der HCl-Konzentration: $(H_2O) = 4,95 \text{ Vol\%}$



B.6. Diskussion der Messergebnisse.

Während die Leitfähigkeit der Salzsäure in Wasser mit dem Druck größer wird, was von verschiedenen Autoren gezeigt worden ist (31), beobachten wir eine Druckabhängigkeit, die sich mit der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches ändert. Bei der kleinsten Wasserkonzentration (0,70 Vol%) konnten wir einen Anstieg der Leitfähigkeit feststellen, wogegen bei einer Wasserkonzentration von 4,95 Vol% die Leitfähigkeit mit Erhöhung des Druckes geringer wird.

Die Kurven $\Delta\Lambda/\Lambda_0 \cdot 100 = f(P)$ lassen Maxima und Minima vermuten. Die Kurven, die keine Extremwerte erkennen lassen, erreichen diese möglicherweise erst bei höheren Drucken. Die Aufzeichnung von $\Delta\Lambda/\Lambda_0 \cdot 100$ gegen $\sqrt{c}$ zeigen ebenfalls erkennbare Extremwerte. Lediglich die Isobaren der Drucke 500 und 1000 kp/cm^2 des Lösungsmittelgemisches mit 4,95 Vol% Wasser zeigen kein Minimum.

Offenbar haben wir es hier mit verschiedenen sich entgegenwirkenden Effekten zu tun. Tamman gibt in seinen Arbeiten über die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit von Elektrolyten in wässrigen Lösungen an (25) (26), daß die Änderung der Leitfähigkeiten von der Änderung des Dissoziationsgrades (α), des Volumens (V ; und damit der Konzentration) und der Ionenreibung abhängig ist. Zisman (16) fügt noch die Druckabhängigkeit der Ionenradien hinzu und führt den Beweis, daß die Ionenradien mit steigendem Druck kleiner werden.

Im vorliegenden Fall kann der Einfluß des Dissoziationsgrades außer acht gelassen werden, da die Salzsäure in den von uns verwendeten Lösungsmittelgemischen vollständig dissoziiert sein dürfte. Den Volumeneffekt haben wir durch die Korrekturen der HCl-Konzentrationen bereits ausgeschaltet.

Somit verbliebe also nur noch der Einfluß der Ionenreibung, durch den die Leitfähigkeit mit steigendem Druck

sinkt und der Ionenradienverkleinerung, durch den die Leitfähigkeit mit Druckerhöhung besser wird, zu diskutieren.

Da wir jedoch bei kleinen Wasserkonzentrationen eine Erhöhung der Leitfähigkeit feststellten, muß noch ein Effekt hinzukommen, der der Vergrößerung der Ionenreibung entgegenwirkt, denn die Verkleinerung der Ionenradien dürfte bei einem Druckunterschied von 1500 kp/cm^2 nicht so groß sein, daß die Leitfähigkeitserhöhung damit zufriedenstellend erklärt werden kann.

In reinem Wasser steigt die Leitfähigkeit der Salzsäure mit dem Druck in Konzentrationsbereichen, in denen wir unsere Messungen durchführten, da sich durch die spezielle Struktur des Lösungsmittels Wasser sowohl die Ionenbeweglichkeit der Protonen als auch der Chlorionen vergrößert (25) (26) (27).

Diese bessere Ionenbeweglichkeit in reinem Wasser hat ihre Ursache in der Vermehrung der Wasserstoffbrückenbildung. Der Protonenleitungsmechanismus wird dadurch erleichtert. Die Chlorionen gewinnen ihre größere Beweglichkeit dadurch, daß durch die Bildung der Struktur des Wassers die ohnehin schon geringe Solvathülle kleiner wird oder gar ganz verschwindet.

Aceton ist zu einer solchen Strukturierung der Moleküle nicht fähig, und der geringe Wassergehalt dürfte wohl kaum für die Leitfähigkeitserhöhung mit steigendem Druck verantwortlich gemacht werden können.

Unsere Ergebnisse zeigen eine Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit, die sich mit der Wasserkonzentration von positiven zu negativen Werten ändert, wenn wir für $\Delta\Lambda = \Lambda_p - \Lambda_n$ setzen. Dieses unterschiedliche Verhalten muß mit der gänzlich anderen Struktur des Lösungsmittels Aceton-Wasser in Zusammenhang stehen. Es kann hier zur Bildung von Ionenpaaren kommen, die mit steigender Wasserkonzentration wieder zerfallen, was sich in einer Erhöhung der Leitfähigkeit äußert.

Fuoss und Krauss (48) erklärten ihre Leitfähigkeitsmessungen eines Salzes in Dioxan-Wassergemischen durch Ausbildung von Ionenassoziaten. Ähnliche Ionenassoziate sind kürzlich von Apt (Ammonium pikrate in Benzol und Toluol) (49), Hamman ($\text{La Fe}(\text{CN})_6$ in Wasser) (50) und Fischer (MgSO_4 in Wasser) (51) festgestellt worden. Sie untersuchten die Verschiebung des Gleichgewichts zwischen Ionenpaaren und freien Ionen durch Erhöhung des Druckes.

Das Gleichgewicht zwischen den Ionenpaaren und der völlig dissoziierten Salzsäure wird unter Druck zu Gunsten der dissoziierten Säure verschoben. Die Leitfähigkeit steigt mit dem Druck solange an bis alle Ionenpaare aufgelöst sind und die Zähigkeit des Lösungsmittels eine Erhöhung der Ionenreibung und damit eine Verringerung der Leitfähigkeit auslöst. In Lösungsmittelgemischen mit 4,95 Vol% Wasser dürften kaum noch Ionenpaare vorliegen, wodurch die Änderung der Leitfähigkeit nur noch durch die größer werdende Zähigkeit des Lösungsmittels beeinflusst wird.

Der Verlauf der Kurven in den Abbildungen 14 - 17 ist durch die HCl -Konzentrationsabhängigkeit des Bildungsgrades der Ionenpaare zu erklären. Wie der Verlauf der Kurven gegen den Koordinatenursprung ist, läßt sich mit der Genauigkeit unserer Ergebnisse nicht eindeutig feststellen. Durch die Angabe von nur einem Wert für die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung (Λ_∞) für alle Drucke mit einem entsprechend großen Fehler möchten wir zum Ausdruck bringen, daß die Druckabhängigkeit von Λ_∞ zwar möglich ist, aber innerhalb der von uns auf den Zeichnungen angegebenen Fehlergrenze vernachlässigt werden kann.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die Meßwerte für das Lösungsmittelgemisch mit der kleinsten Wasserkonzentration aus einem bisher noch nicht dis-

kutierten Grund neben den erwähnten statistischen Fehlern auch noch mit einem systematischen behaftet sind. Dies kommt daher, daß sich die säurekatalysierte Bildung von Mesityloxyd und Phoron bemerkbar macht. Die Leitfähigkeiten dieser HCl-Lösungen verkleinern sich etwas während der Messungen, was wahrscheinlich durch Adduktbildung der Salzsäure mit dem Mesityloxyd und dem Phoron verursacht wird. Dadurch war uns leider eine Grenze bei der Verwendung von Lösungsmittelgemischen kleiner Wasserkonzentrationen gesetzt.

C. Der Druckeinfluß auf die Hydrolyse von Benzoylchlorid in Aceton-Wassergemischen

C.1. Methode.

Die Hydrolyse des Benzoylchlorids verläuft bei 20 °C und einer Anfangskonzentration von 0,03 - 0,04 Mol/l in Aceton-Wassergemischen mit einer ausreichend kleinen Geschwindigkeit, um durch Leitfähigkeitsmessungen zeitlich verfolgt werden zu können.

Für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten boten sich zwei Methoden an.

- 1.) Wir messen spezifische Leitfähigkeiten von Lösungen mit definierten HCl-Konzentrationen und zeichnen mit den ermittelten Werten eine Eichkurve. Im Laufe der Reaktion werden zu bestimmten Zeiten spezifische Leitfähigkeiten gemessen und mit Hilfe der Eichkurve die entsprechenden Konzentrationen ermittelt. Die Hydrolyse des Benzoylchlorids verläuft nach den Arbeiten von Hudson und Mitarbeitern (2) und Kelly und Watson (3) nach der ersten Ordnung bezüglich des Benzoylchlorids, was von uns bestätigt werden konnte. Die Geschwindigkeitskonstante läßt sich also durch Auftragen von $-\log c_{\text{BzCl}}$ gegen die Zeit grafisch ermitteln.
- 2.) Indem wir durch einen Vorversuch eine Hydrolyse ablaufen lassen, bestimmen wir zu verschiedenen Zeiten drei spezifische Leitfähigkeiten. Wir stellen dann drei Eichlösungen her, die ungefähr die im Vorversuch ermittelten spezifischen Leitfähigkeiten bei den entsprechenden HCl-Konzentrationen haben. Zur grafischen Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten brauchen wir nur noch während des Ablaufs der Hydrolysen die genauen Zeiten zu bestimmen, zu denen die drei durch die Eichung gemessenen spezifischen Leitfähigkeiten und damit die HCl-Konzentrationen erreicht werden.

Wir erhielten durch beide Methoden Konstanten und konnten feststellen, daß beide die gleichen Ergebnisse lieferten. Da die zweite uns eleganter erschien und wir schneller zu den gewünschten Ergebnissen kamen, entschieden wir uns in den meisten Fällen danach zu arbeiten. Nur wenn sich schlechte Reproduzierbarkeiten bemerkbar machten, wurden weitere Eichpunkte bestimmt und eine Eichkurve angefertigt.

C.2. Vorversuche.

Die Leitfähigkeitsmessungen in Abschnitt B dieser Arbeit hatten gezeigt, daß die verwendete Messbrücke für die kinetischen Untersuchungen zu ungenau war. Deshalb entschlossen wir uns, eine Präzisions-Walzenmeßbrücke der Firma Wissenschaftlich-Technische Werkstätten (Weilheim, Oberbayern) anzuschaffen. Mit dieser Brücke lassen sich weitaus genauere Konzentrationswerte während der Reaktion mit Hilfe der Leitfähigkeiten angeben.

Das Gerät besteht aus zwei Teilen: einer thermostatisierten Präzisions-Walzenmeßbrücke und einem logarithmischen Anzeigeverstärker als Nullindikator mit eingebautem 1000 Hz-Generator. Im Prinzip arbeitet diese Meßbrücke genau so wie in Abschnitt B.3.a. beschrieben, nur tritt hier an Stelle der beiden Vergleichswiderstände R_1 und R_2 ein Präzisionsschleifdraht, der auf eine Walze aufgewickelt ist.

Die technischen Daten des Gerätes sind:

Meßbereich:	2 Ohm bis 1 MOhm
Meßgenauigkeit:	$\pm$ 0,02 bis 0,05%
Brückenspannung:	1 Volt
Phasenabgleich:	Differentialkondensator
Thermostatentemperatur:	40 °C

Die Beschreibung des Gerätes (52) gibt weitere Einzelheiten an.

Zunächst wurden mit diesem Präzisionsinstrument einige Leitfähigkeitsmessungen von Salzsäure in einem Aceton-

Wassergemisch bei 20 °C durchgeführt. Die Wasserkonzentration betrug dabei 5,41 Vol% oder 3 Mol/l. Auch hier wurden die Korrekturen der HCl-Konzentrationen, die durch die Kompression der Lösungen nötig werden, mit den f-Werten für reines Aceton vorgenommen. Tabelle 11 zeigt die Meßergebnisse und Auswertungsdaten und in Abbildung 18 sind die Kurven zur Ermittlung der Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung gezeichnet. Die Ergebnisse dieser Leitfähigkeitsmessungen stehen im Einklang mit den in Abschnitt B beschriebenen Resultaten. Der Fehler der Λ -Werte liegt nach der Fehlerrechnung bei 0,43%, die Messungen zeigen eine Streuung von ca. 0,5%.

P	$\kappa \times 10^4$	$c_{\text{HCl}}^{\text{kor.}}$	Λ	$\sqrt{c}$	$\log \Lambda$	Λ_0
(kp/cm ²)	(cm ⁻¹ Ohm ⁻¹)	(Mol/l)	(l/MolcmOhm)			(l/MolcmOhm)
1	0,534	0,00098	54,5	0,0313	1,736	105 ± 2
	0,843	0,00196	43,0	0,0443	1,634	
	1,088	0,00294	37,0	0,0542	1,568	
	1,289	0,00392	32,9	0,0626	1,517	
	1,493	0,00490	30,5	0,0700	1,484	
	1,666	0,00587	28,4	0,0766	1,453	
	1,970	0,00783	25,2	0,0885	1,401	
	2,237	0,00979	22,9	0,0989	1,360	
	0,527	0,00099	53,2	0,0315	1,726	
	0,835	0,00199	42,0	0,0446	1,623	
100	1,079	0,00298	36,2	0,0546	1,559	
	1,278	0,00398	32,1	0,0631	1,507	
	1,481	0,00497	29,8	0,0705	1,474	
	1,657	0,00595	27,8	0,0771	1,444	
	1,964	0,00794	24,7	0,0891	1,393	
	2,223	0,00993	22,4	0,0997	1,350	
	0,517	0,00102	50,7	0,0319	1,705	
	0,823	0,00202	40,7	0,0449	1,610	
	1,065	0,00302	35,3	0,0550	1,548	
	1,264	0,00403	31,4	0,0635	1,497	
250	1,468	0,00504	29,1	0,0710	1,464	
	1,640	0,00604	27,2	0,0777	1,435	
	1,946	0,00805	24,2	0,0897	1,384	
	2,202	0,01007	21,9	0,1004	1,340	

P	$\kappa \times 10^4$	$c_{\text{HCl}}^{\text{kor.}}$	Λ	$\sqrt{c}$	$\log \Lambda$	Λ_0
(kp/cm ²)	(cm ⁻¹ Ohm ⁻¹)	(Mol/l)	(l/MolcmOhm)			(l/MolcmOhm)
500	0,501	0,00103	48,6	0,0321	1,687	105 $\pm$ 2
	0,802	0,00205	39,1	0,0453	1,592	
	1,041	0,00308	33,8	0,0555	1,529	
	1,238	0,00410	30,2	0,0640	1,480	
	1,436	0,00513	28,0	0,0716	1,447	
	1,607	0,00615	26,1	0,0784	1,417	
	1,913	0,00820	23,3	0,0906	1,367	
	2,165	0,01025	21,1	0,1012	1,324	
1000	0,470	0,00106	44,3	0,0326	1,646	
	0,761	0,00212	35,9	0,0460	1,555	
	0,993	0,00317	31,3	0,0563	1,496	
	1,185	0,00423	28,0	0,0650	1,447	
	1,376	0,00529	26,0	0,0727	1,415	
	1,543	0,00633	24,4	0,0796	1,387	
	1,841	0,00845	21,8	0,0919	1,339	
	2,088	0,01056	19,8	0,1028	1,297	

Tab. 11

Äquivalentleitfähigkeiten von HCl in Aceton-Wasser
(3 Mol/l Wasser).

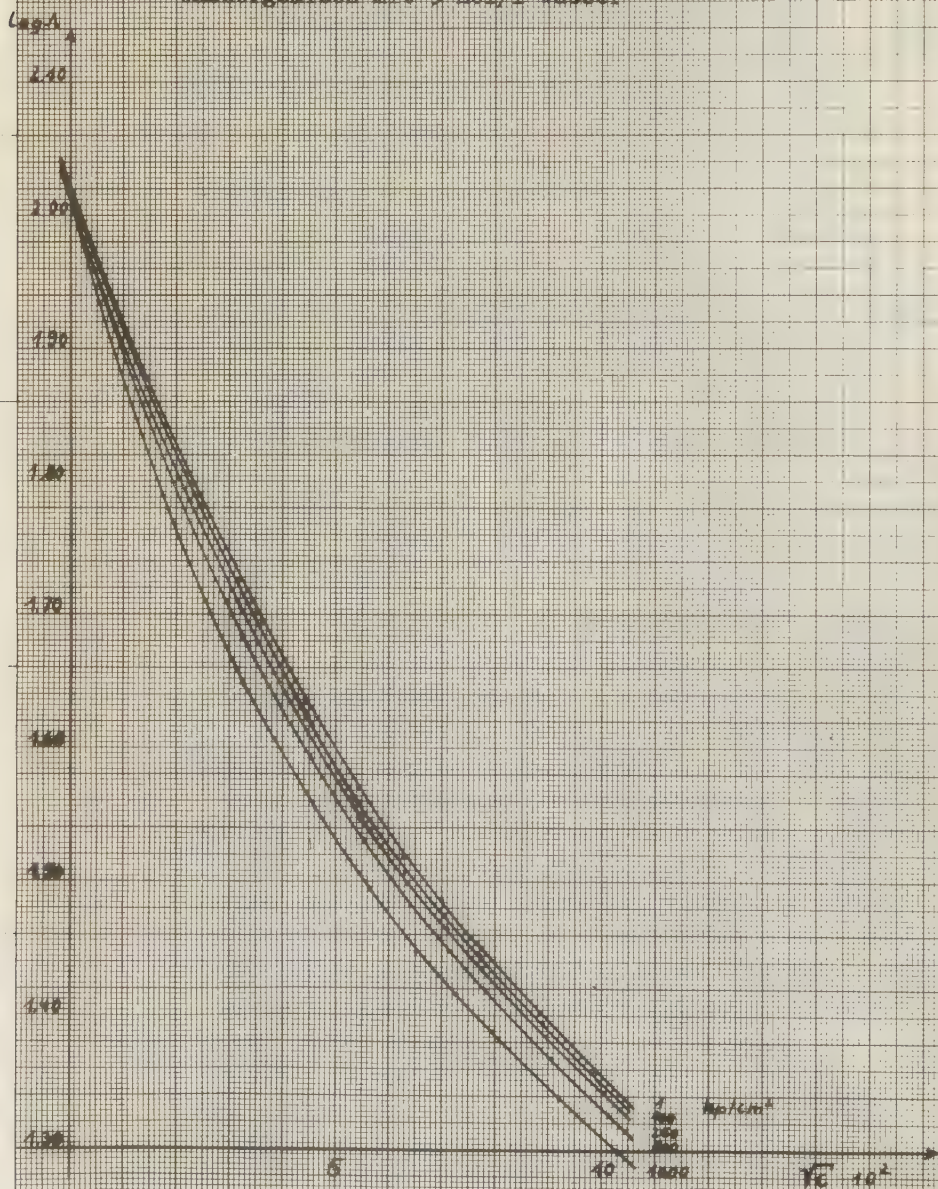
C.3. Eichpunkte und Eichkurven.

a. Ausgangssubstanzen:

Zur Herstellung unserer Lösungen benötigten wir bi-destilliertes Wasser, Aceton und Benzoylchlorid. Das bidestillierte Wasser wurde in einer eigens dafür gebauten Quarzapparatur hergestellt. Das verwendete Aceton wurde analysenrein von der Firma Merck in Darmstadt bezogen. Eine Wasserbestimmung nach K. Fischer ergab einen Gehalt von 0,17%, was bei der Herstellung der Lösungen berücksichtigt wurde. Benzoylchlorid mußte vor der Verwendung einmal im Vakuum und dann bei Normaldruck destilliert werden.

Abb. 18

Äquivalentleitfähigkeit von HCl in Aceton-
Wassergemisch mit 3 Mol/l Wasser



1. Destillation:

K_p bei 48,0 bis 48,5 Torr : 105,5 - 105,1 °C

2. Destillation:

K_p bei 765,7 mmHg-Säule : 197,9 °C

Korrigiert auf 760 mmHg-Säule : 197,7 °C

Literaturwerte (53) (54) : 197,0 bis 197,9 °C.

b. Herstellung der Lösungen:

Wir stellten zunächst vier verschiedene Aceton-Wassergemische her mit den Wasserkonzentrationen von 1,5 , 3, 10 und 16 Mol/l. Zu einem Teil jedes Lösungsmittelgemisches gaben wir soviel Benzoylchlorid, daß die Salzsäurekonzentration nach der vollständig verlaufenen Hydrolyse etwa 0,05 Mol/l betrug. Aus diesen Lösungen erhielten wir dann durch Verdünnen Lösungen der gewünschten Leitfähigkeiten und Konzentrationen. Die Salzsäurekonzentration wurde, wie in Teil B beschrieben, argentometrisch bestimmt.

Die Herstellung der Eichlösungen in dem Lösungsmittelgemisch mit 1,5 Mol/l Wasser war mit gewissen Schwierigkeiten verbunden, da die Salzsäure die Bildung von Mesityloxyd und Phoron katalysierte und diese Produkte dann Addukte mit der Salzsäure bilden. Deshalb stellten wir in diesem Konzentrationsbereich jede Eichlösung kurz vor der Messung auf folgende Weise her: Eine Lösung von stöchiometrischen Mengen an Salzsäure und Benzoesäure in Aceton mit einem Wassergehalt von 3 Mol/l wurde mit absolutem Aceton im Verhältnis 1:1 verdünnt. Daraus entstanden dann durch weiteres Verdünnen mit einem Aceton-Wassergemisch mit 1,5 Mol/l Wasser die gewünschten Eichlösungen. Eine Probe jeder Eichlösung wurde sofort entnommen und zur Unterbindung der Phoronbildung mit Wasser verdünnt und während der Eichmessung titriert.

c. Durchführung der Eichmessungen:

Die Zelle wurde mit der zu messenden Lösung gefüllt und in den Autoklaven gebracht. Zur Temperatureinstellung vor jeder Messung genügten 30 Minuten. Nach der Messung unter einem Druck von 1000 kp/cm² wurde der Druck langsam abgelassen und der Wert bei einer Atmosphäre auf Reproduzierbarkeit überprüft. In Tabelle 12 - 15 sind die Messdaten der Eichpunkte bei vier Wasserkonzentrationen aufgezeichnet.

P (kp/cm ²)	c _{HCl}	$\kappa \times 10^5$
1	0,00101	2,547
	0,00141	3,060
	0,00234	4,115
100	0,00101	2,528
	0,00141	3,073
	0,00231	4,107
250	0,00101	2,550
	0,00141	3,120
	0,00231	4,175

Tabelle 12

Eichdaten für Aceton-Wassergemisch mit 1,5 Mol/l Wasser.

P (kp/cm ²)	c _{HCl}	$\kappa \times 10^4$
1	0,00138	0,666
	0,00148	0,702
	0,00151	0,705
	0,00369	1,233
	0,00372	1,245
	0,00541	1,559
	0,00739	1,866
	0,00739	1,883
	0,01097	2,379
	0,01108	2,392
	0,01114	2,394
	0,01477	2,843
	0,01533	2,861
	0,07385	7,527

P (kp/cm ²)	c _{HCl}	$\alpha \times 10^4$
100	0,00138	0,661
	0,00148	0,696
	0,00151	0,695
	0,00369	1,224
	0,00372	1,235
	0,00541	1,553
	0,00739	1,852
	0,00739	1,864
	0,01097	2,383
	0,01108	2,378
	0,01114	2,367
	0,01477	2,828
	0,01533	2,842
	0,07385	7,486
250	0,00138	0,649
	0,00148	0,685
	0,00151	0,682
	0,00369	1,210
	0,00372	1,218
	0,00541	1,535
	0,00739	1,834
	0,00739	1,838
	0,01097	2,359
	0,01108	2,356
	0,01114	2,342
	0,01477	2,804
	0,01533	2,805
	0,07385	7,430
500	0,00138	0,631
	0,00148	0,665
	0,00151	0,662
	0,00369	1,185
	0,00372	1,192
	0,00541	1,506
	0,00739	1,801

P (kp/cm ²)	c _{HCl}	$\alpha \times 10^4$
500	0,00739	1,801
	0,01097	2,318
	0,01108	2,318
	0,01114	2,294
	0,01477	2,755
	0,01533	2,757
	0,07385	7,319
	0,00138	0,596
	0,00148	0,630
	0,00151	0,625
	0,00369	1,133
	0,00372	1,141
	0,00541	1,446
	0,00739	1,735
1000	0,00739	1,729
	0,01097	2,235
	0,01108	2,235
	0,01114	2,209
	0,01477	2,660
	0,01533	2,658
	0,07385	7,044

Tab. 13

Eichdaten für Aceton-Wassergemisch mit 3 Mol/l Wasser.

P (kp/cm ²)	c _{HCl}	$\alpha \times 10^3$
1	0,00902	0,629
	0,01556	0,956
	0,02003	1,167
100	0,00902	0,625
	0,01556	0,952
	0,02003	1,158
250	0,00902	0,614
	0,01556	0,943
	0,02003	1,149

P (kp/cm ²)	c _{HCl}	$\alpha \times 10^3$
500	0,00902	0,603
	0,01556	0,926
	0,02003	1,131
1000	0,00902	0,578
	0,01556	0,886
	0,02003	1,091

Tab. 14

Eichdaten für Aceton-Wassergemisch mit 10 Mol/l Wasser.

P (kp/cm ²)	c _{HCl}	$\alpha \times 10^3$
1	0,00985	0,942
	0,01463	1,344
	0,01981	1,744
	0,02965	2,432
	0,03080	2,523
	0,03209	2,628
100	0,00985	0,936
	0,01463	1,335
	0,01981	1,728
	0,02965	2,426
	0,03080	2,509
	0,03209	2,622
250	0,00985	0,928
	0,01463	1,327
	0,01981	1,726
	0,02965	2,413
	0,03080	2,497
	0,03209	2,602
500	0,00985	0,915
	0,01463	1,306
	0,01981	1,708
	0,02965	2,386
	0,03080	2,472
	0,03209	2,571

P (kp/cm ²)	c _{HCl}	$\alpha \times 10^3$
1000	0,00985	0,886
	0,01463	1,274
	0,01981	1,652
	0,02965	2,330
	0,03080	2,418
	0,03209	2,527

Tab. 15

Eichdaten für Aceton-Wassergemisch mit 16 Mol/l Wasser.

C.4. Die Hydrolyse des Benzoylchlorids.

a. Methode:

Das jeweils benötigte Aceton-Wassergemisch wurde in einem 25 ml-Kölbchen in einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt. In dieses gekühlte Lösungsmittelgemisch gaben wir aus einer automatischen Mikrobürette, die durch CaCl₂-Röhrchen gegen Eindringen von Luftfeuchtigkeit geschützt war, 0,1 ml Benzoylchlorid zu, wodurch wir eine Anfangskonzentration von etwa 0,03 Mol/l Benzoylchlorid erreichten. Nach guter Durchmischung der Reaktionslösung wurden etwa 10 ml (= Fassungsvermögen der Zelle) in die Leitfähigkeitsmesszelle eingefüllt. Die Messzelle wurde an den Autoklavenverschluß angeschlossen und in den Autoklaven eingesetzt. Hier wurden die Normaldruck- und Hochdruckversuche durchgeführt.

Die Aufheizzeit von der Zugabe des Benzoylchlorids bis zur Erreichung des gewünschten Druckes im Autoklaven dauerte sechs Minuten. Nach diesen sechs Minuten begannen die kinetischen Messungen ($t = 0$).

Die Messbrücke wurde auf einen durch Eichung bestimmten Leitfähigkeitswert eingestellt, der einem genau bekannten HCl-Konzentrationswert entspricht und der Zeitpunkt abgestoppt zu dem dieser Wert erreicht wurde. In der Regel genügten drei Messpunkte, um die Geschwindigkeitskonstante zu bestimmen.

b. Geschwindigkeitskonstanten:

Die Geschwindigkeitskonstanten wurden ausschließlich nach der grafischen Methode ermittelt. Bezüglich des Benzoylchlorids ist die Hydrolyse eine Reaktion erster Ordnung:

$$-\frac{dc}{dt} = K c \quad 16 \quad \text{bzw.}$$

$$-\ln c = K t - \ln c_0 \quad 17$$

Mit der Steigung der Geraden, die durch Auftragen von $-\ln c_{\text{BzCl}}$ bzw. $-\log c_{\text{BzCl}}$ gegen t (Abb. 19 zeigt einige Geraden) gezeichnet werden kann, ermittelten wir den Wert der Konstanten K .

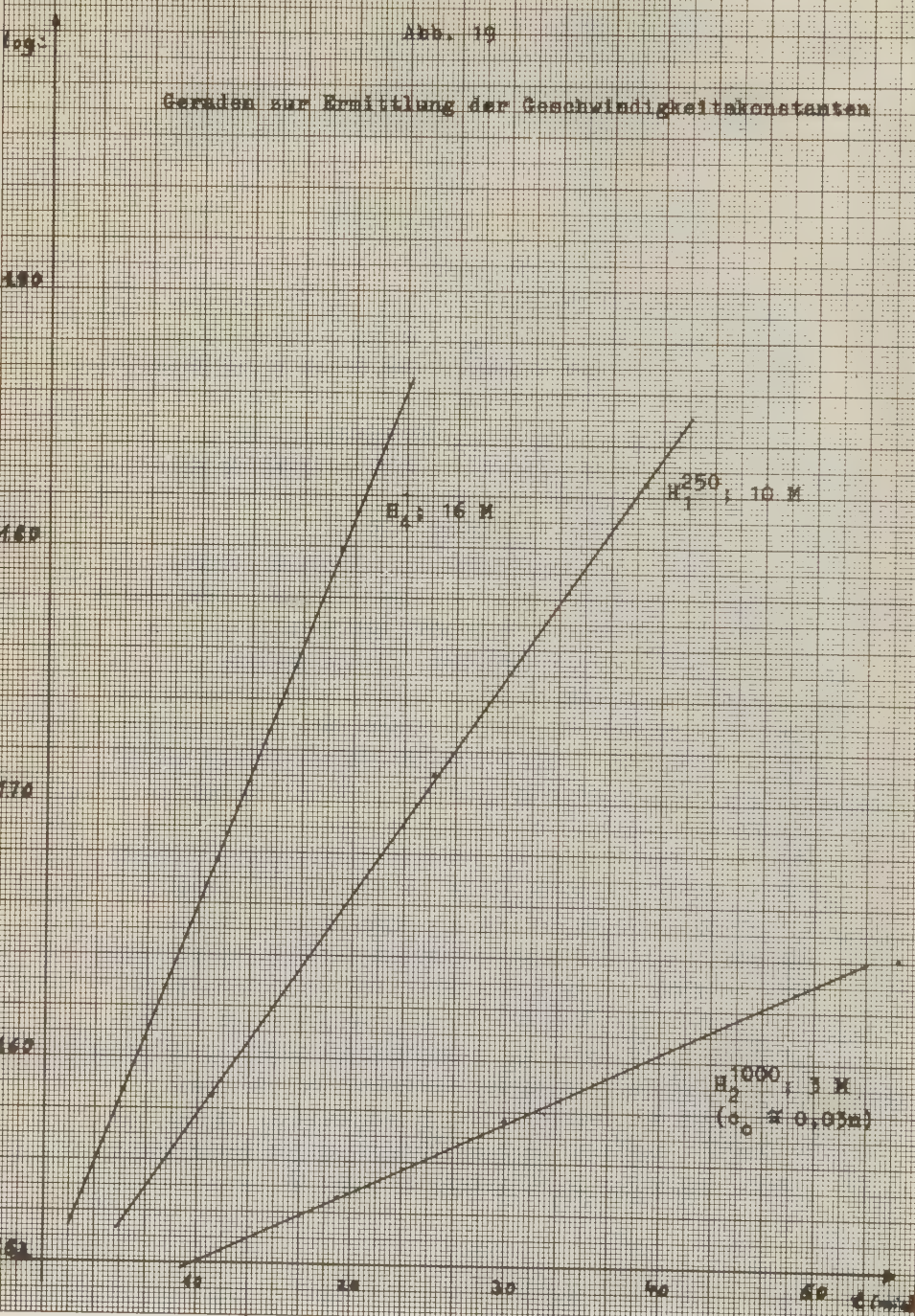
Die Eichpunkte gaben uns die Konzentrationen der Salzsäure und durch die Differenz zur Anfangskonzentration läßt sich die Konzentration des Benzoylchlorids zum Zeitpunkt t leicht berechnen.

Die Anfangskonzentration des Benzoylchlorids wird durch Titration der Salzsäure nach dem vollständigen Verlauf der Hydrolyse bestimmt. Die Korrekturen der Benzoylchloridkonzentrationen, die durch die Kompression der Lösung nötig wurde, brauchten wir zur Konstantenermittlung nicht vorzunehmen, da aus Gleichung¹⁷ hervorgeht, daß c , mit einem konstanten Faktor multipliziert, nur eine Parallelverschiebung der Geraden verursacht.

Die Werte für die Aceton-Wassergemische mit 1,5 Mol/l Wasser sind, wie schon unter Abschnitt B.6. erwähnt, mit einem größeren Fehler behaftet, da die Phoronbildung die Leitfähigkeitsmessungen stört. Dies drückt sich in einer erheblichen Verschlechterung der Reproduzierbarkeit der Konstanten aus. Aus diesem Grund konnte nur bis zu einem Druck von 250 kp/cm² gemessen werden. Zur Bestimmung der Anfangskonzentration c_0 wurden während der Messungen dem Kölbchen, in dem die Substanzen gemischt wurden, Proben zur Titration entnommen und sofort mit Wasser verdünnt.

Abb. 19

Geraden zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten



C.5. Fehlerbetrachtung.

Löst man Gleichung 17 nach K auf, so ergibt sich folgender Ausdruck:

$$K = \frac{\ln c_0 - \ln c}{t} \quad 18$$

Die Ungenauigkeit der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten K hängt nach diesem Ausdruck in erster Linie von den Fehlern in der Bestimmung der Benzoylchloridkonzentration und der Zeit ab.

Dazu kommen noch Fehler, die durch die Ungenauigkeit der Temperatur und des Druckes hervorgerufen werden.

a. Fehler in der Konzentrationsbestimmung und bei der Zeitmessung:

Wir müssen hier zwischen dem Fehler der Anfangskonzentration und der Konzentration zur Zeit t unterscheiden.

Die Anfangskonzentration wird durch die potentiometrische Titration nach Abschnitt B.3.g. auf $\pm 0,2$ bis $0,5\%$ bestimmt.

Die Konzentration zum Zeitpunkt t erhalten wir durch die spezifische Leitfähigkeit der Lösung, die ihrerseits nach Gleichung 4 in Abschnitt B.2. von der Zellkonstanten und dem Widerstand abhängt. Den Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Konzentration geben die Gleichungen 19 und 20 wieder:

$$\Lambda = \frac{1000 \cdot k}{c \cdot R} \quad 19$$

$$c = \frac{1000 \cdot k}{\Lambda \cdot R} \quad 20 \text{ (vgl. Gleichungen 4u.6)}$$

Den Fehler von c können wir durch folgende Ausdrücke angeben:

$$\frac{\Delta k \cdot c}{c} = \frac{\partial c / \partial k \cdot \Delta k}{c} = \frac{1}{k} \cdot \Delta k \quad 21$$

$$\frac{\Delta \Lambda \cdot c}{c} = \frac{\partial c / \partial \Lambda \cdot \Delta \Lambda}{c} = - \frac{1}{\Lambda} \cdot \Delta \Lambda \quad 22$$

$$\frac{\Delta R \cdot c}{c} = \frac{\partial c / \partial R \cdot \Delta R}{c} = - \frac{1}{R} \cdot \Delta R \quad 23$$

Die Größen k , Δ und R sind mit folgenden Fehlern behaftet:

k : $\pm 0,5\%$ nach der laufenden Kontrolle der Zellkonstanten.

Δ : $\pm 0,7\%$ ausgerechnet mit Gleichung 19 nach Abschnitt B.3.g. unter Verwendung der Genauigkeitswerte der Präzisionswalzenmessbrücke.

R : $\pm 0,05\%$ nach Beschreibung der Präzisionswalzenmeßbrücke.

Die Einwirkung dieser Einzelfehler auf die Konzentration des Benzoylchlorids zur Zeit t ergibt einen Fehler von ca. 1%.

Jetzt haben wir die Möglichkeit, den Fehler der Geschwindigkeitskonstanten durch die Ungenauigkeiten von c_0 , c und t zu bestimmen.

$$\frac{\Delta_{c_0} K}{K} = \frac{\partial K / \partial c_0 \cdot \Delta c_0}{K} = \frac{1}{c_0 (\ln c_0 - \ln c)} \cdot \Delta c_0 \quad 24$$

$$\frac{\Delta_c K}{K} = \frac{\partial K / \partial c \cdot \Delta c}{K} = - \frac{1}{c (\ln c_0 - \ln c)} \cdot \Delta c \quad 25$$

$$\frac{\Delta_t K}{K} = \frac{\partial K / \partial t \cdot \Delta t}{K} = - \frac{1}{t} \cdot \Delta t \quad 26$$

Bei einer Anfangskonzentration von 0,033 Mol/l Benzoylchlorid, einer Konzentration zur Zeit t von 0,016 Mol/l und einer mittleren Reaktionszeit von 30 Minuten ergeben sich folgende Einzelfehler:

Aus Gleichung 24: 0,7% (bei einem Titrationsfehler von $\pm 0,5\%$)

Aus Gleichung 25: 1,4% (bei einer Genauigkeit von 1%, s.o.)

Aus Gleichung 26: 0,2% (bei einer Zeitbestimmung auf ± 3 Sekunden)

b. Fehler der Temperaturmessung:

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten ist durch die Arrhenius-Beziehung gegeben:

$$K = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad 27$$

Der Temperaturfehler kann durch den Ausdruck

$$\frac{\Delta T K}{K} = \frac{E_a}{RT^2} \cdot \Delta T, \quad 28$$

den man durch partielle Integration erhält, angegeben werden.

Bei einer mittleren Aktivierungsenergie von 15 kcal/Mol (nach der Arbeit von Archer und Hudson (2b)) und einer Temperaturschwankung von $\pm 0,05$ °C bei 20 °C errechnet sich ein Fehler von 0,4%.

c. Fehler der Druckmessung:

Unter der stark vereinfachenden Annahme, daß der Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstanten und dem Druck linear ist, geht der Druckfehler mit der gleichen Größe des Fehlers der Druckbestimmung ein.

Nach Abschnitt B.3.g. liegt dieser Fehler bei $\pm 1\%$.

Gesamtfehler:

Der Gesamtfehler der Geschwindigkeitskonstanten setzt sich nach dem Gauss'schen Fehlerverteilungsgesetz aus den Fehlern der Anfangskonzentration ($c_0:0,7\%$), der Konzentration zur Zeit t ($c:1,4\%$), der Zeitmessung ($t:0,2\%$), der Temperaturmessung ($T:0,4\%$) und der Druckmessung ($P:1\%$) zusammen.

$$\frac{\Delta K}{K} = \sqrt{0,7^2 + 1,4^2 + 0,2^2 + 0,4^2 + 1^2} = 1,9\%$$

Der errechnete Wert stimmt mit den experimentellen Erfahrungen überein. In den wenigen Fällen, in denen höhere Fehler auftreten, müssen systematische Fehlerquellen (z.B. Verdampfen von Aceton oder Benzoylchlorid beim Einfüllen, Erhöhung der Wasserkonzentration durch Luftfeuchtigkeit) dafür verantwortlich gemacht werden.

C.6. Meßergebnisse.

Die Hydrolyse des Benzoylchlorids wurde bei 20 °C, Drucken bis zu 1000 kp/cm², bei vier verschiedenen Wasserkonzentrationen (1,5M; 3M; 10M; 16M) und einer Anfangskonzentration des Benzoylchlorids von ca. 0,033 Mol/l durchgeführt. Nach der Arbeit von Archer und Hudson (2b) sind die Geschwindigkeitskonstanten in Bereichen zwischen 0,001 bis 0,05 Mol/l unabhängig von der Anfangskonzentration des Benzoylchlorids. Wir überprüften dies bei der Hydrolyse im Aceton-Wassergemisch mit einer Wasserkonzentration von 3 Mol/l und bei einer Anfangskonzentration von ca. 0,033 und ca. 0,074 Mol/l Benzoylchlorid und konnten dies im wesentlichen bestätigen. Die deutlich außerhalb der Fehlergrenze liegende Abweichung ist dadurch zu erklären, daß wir für unsere Vergleichsmessungen den von Archer und Hudson gewählten Konzentrationsbereich überschritten haben.

Die Tabellen 16 - 20 zeigen Meßwerte und Konstanten bei verschiedenen Wasserkonzentrationen. Der Fehler der Wasserkonzentration beträgt für 1,5 Mol/l Wasser $\pm 1\%$ und für 16 Mol/l $\pm 0,03\%$.

P (kp/cm ²)	t (min)	c _{BzCl} (Mol/l)	K x 10 ⁵ (sec ⁻¹)	Vers.
1	34,37	0,0373	1,12	H ₁ ¹
	50,07	0,0369		
	88,42	0,0360		
1	37,70	0,0347	1,13	H ₂ ¹
	54,53	0,0343		
	95,44	0,0334		
100	38,00	0,0311	1,17	H ₁ ¹⁰⁰
	56,50	0,0307		
	98,89	0,0298		
100	34,47	0,0336	1,19	H ₂ ¹⁰⁰
	50,08	0,0332		
	71,08	0,0327		
	89,90	0,0323		

P (kp/cm ²)	t (min)	c _{BzCl} (Mol/l)	K x 10 ⁵ (sec ⁻¹)	Vers.
100	32,55	0,0346	1,20	H ₃ ¹⁰⁰
	47,66	0,0342		
	68,01	0,0338		
	85,92	0,0333		
250	28,05	0,0349	1,34	H ₁ ²⁵⁰
	43,00	0,0345		
	75,57	0,0336		
250	31,10	0,0328	1,27	H ₂ ²⁵⁰
	47,42	0,0324		
	83,95	0,0315		
250	28,24	0,0344	1,34	H ₃ ²⁵⁰
	43,30	0,0340		
	76,25	0,0331		

Tab. 16

Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse bei (H₂O) = 1,5M

P (kp/cm ²)	t (min)	c _{BzCl} (Mol/l)	K x 10 ⁵ (sec ⁻¹)	Vers.
1	8,00	0,0722	3,71	H ₁ ¹
	9,00	0,0720		
	11,00	0,0717		
	13,00	0,0714		
	18,00	0,0706		
	28,00	0,0691		
	43,00	0,0668		
	69,00	0,0632		
1	17,62	0,0683	3,68	H ₂ ¹
	41,97	0,0646		
	69,33	0,0609		
100	14,33	0,0700	4,05	H ₁ ¹⁰⁰
	35,62	0,0663		
	59,97	0,0626		
250	11,87	0,0709	4,72	H ₁ ²⁵⁰
	29,60	0,0676		
	49,68	0,0635		

P (kp/cm ²)	t (min)	c _{BZCl} (Mol/l)	K x 10 ⁵ (sec ⁻¹)	Vers.
500	5,00	0,0721	5,96	H ₁ ⁵⁰⁰
	19,83	0,0684		
	35,38	0,0647		
	51,80	0,0610		
1000	9,20	0,0678	9,53	H ₁ ¹⁰⁰⁰
	18,67	0,0641		
	29,38	0,0604		

Tab. 17

Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse bei (H₂O) = 3M;
c₀ = 0,074.

P (kp/cm ²)	t (min)	c _{BZCl} (Mol/l)	K x 10 ⁵ (sec ⁻¹)	Vers.
1	12,56	0,0319	4,01	H ₁ ¹
	25,48	0,0310		
	44,48	0,0296		
	69,00	0,0279		
	87,60	0,0267		
	100,62	0,0259		
	12,40	0,0308		
1	28,76	0,0297	4,01	H ₂ ¹
	44,97	0,0285		
	69,96	0,0268		
	85,92	0,0258		
	102,36	0,0248		
1	12,20	0,0322	4,03	H ₃ ¹
	25,59	0,0312		
	42,07	0,0299		
	65,79	0,0283		
	81,43	0,0272		
	96,34	0,0263		
	10,88	0,0320		
1	25,15	0,0309	4,12	H ₄ ¹
	41,43	0,0296		
	64,81	0,0280		
	80,22	0,0269		
	94,94	0,0260		

P (kp/cm ²)	t (min)	c _{BZCl} (Mol/l)	K x 10 ⁵ (sec ⁻¹)	Vers.
100	13,48	0,0296	4,28	H ₁ ¹⁰⁰
	43,49	0,0274		
	99,26	0,0238		
100	9,32	0,0331	4,34	H ₂ ¹⁰⁰
	39,44	0,0305		
	57,88	0,0291		
	83,90	0,0271		
100	34,66	0,0316	4,54	H ₃ ¹⁰⁰
	54,83	0,0300		
	79,42	0,0280		
250	6,84	0,0394	5,09	H ₁ ²⁵⁰
	58,88	0,0335		
	99,38	0,0298		
250	9,48	0,0311	5,11	H ₂ ²⁵⁰
	33,62	0,0288		
	77,98	0,0252		
250	7,71	0,0325	5,16	H ₃ ²⁵⁰
	31,28	0,0301		
	50,06	0,0284		
	70,42	0,0266		
500	5,62	0,0320	6,63	H ₁ ⁵⁰⁰
	56,64	0,0261		
	95,50	0,0224		
500	4,75	0,0317	6,63	H ₂ ⁵⁰⁰
	5,48	0,0316		
	22,80	0,0293		
	37,58	0,0276		
	55,72	0,0257		
	96,88	0,0221		
	4,15	0,0353		
500	4,78	0,0352	6,68	H ₃ ⁵⁰⁰
	10,83	0,0342		
	19,82	0,0330		
	32,92	0,0313		
	48,18	0,0293		
	83,00	0,0257		

P (kp/cm ²)	t (min)	c _{BzCl} (Mol/l)	K x 10 ⁵ (sec ⁻¹)	Vers.
500	5,06	0,0317	6,63	H ₄ ⁵⁰⁰
	5,78	0,0316		
	22,81	0,0294		
	37,65	0,0277		
	55,05	0,0257		
	95,50	0,0221		
1000	1,71	0,0340	10,59	H ₁ ¹⁰⁰⁰
	9,62	0,0318		
	52,60	0,0244		
1000	1,58	0,0323	10,62	H ₂ ¹⁰⁰⁰
	10,25	0,0301		
	19,25	0,0284		
	30,00	0,0265		
	55,36	0,0229		

Tab. 18

Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse bei (H₂O) = 3M;
c₀ = 0,033.

P (kp/cm ²)	t (min)	c _{BzCl} (Mol/l)	K x 10 ⁵ (sec ⁻¹)	Vers.
1	16,30	0,0265	25,3	H ₁ ¹
	34,50	0,0200		
	51,60	0,0155		
1	17,75	0,0238	25,6	H ₂ ¹
	38,38	0,0172		
	58,42	0,0128		
1	16,71	0,0253	25,3	H ₃ ¹
	36,08	0,0187		
	54,50	0,0143		
1	16,98	0,0245	25,6	H ₄ ¹
	36,77	0,0180		
	55,79	0,0135		
1	18,08	0,0235	25,6	H ₅ ¹
	38,97	0,0170		
	59,42	0,0125		

P (kp/cm ²)	t (min)	c _{BzCl} (Mol/l)	K x 10 ⁵ (sec ⁻¹)	Vers.
100	14,00	0,0241	29,0	H ₁ ¹⁰⁰
	32,10	0,0176		
	49,10	0,0131		
100	13,98	0,0257	28,8	H ₂ ¹⁰⁰
	30,73	0,0191		
	46,47	0,0147		
250	11,00	0,0260	33,2	H ₁ ²⁵⁰
	25,30	0,0194		
	38,80	0,0150		
250	11,79	0,0242	33,2	H ₂ ²⁵⁰
	27,51	0,0176		
	42,42	0,0132		
500	6,80	0,0255	42,8	H ₁ ⁵⁰⁰
	17,70	0,0190		
	28,80	0,0145		
500	6,18	0,0257	44,4	H ₂ ⁵⁰⁰
	16,60	0,0191		
	27,22	0,0147		
500	6,98	0,0266	43,1	H ₃ ⁵⁰⁰
	17,52	0,0200		
	27,71	0,0156		
500	7,01	0,0265	42,8	H ₄ ⁵⁰⁰
	17,59	0,0199		
	27,93	0,0155		
1000	2,48	0,0243	76,9	H ₁ ¹⁰⁰⁰
	7,48	0,0177		
	15,60	0,0133		
1000	2,85	0,0246	82,0	H ₂ ¹⁰⁰⁰
	7,90	0,0181		
	14,87	0,0136		

Tab. 19

Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse bei (H₂O) = 10M.

P (kp/cm ²)	t (min)	c _{BzCl} (Mol/l)	K x 10 ⁵ (sec ⁻¹)	Vers.
1	5,48	0,0259	56,9	H ₁ ¹
	7,63	0,0241		
	9,25	0,0228		
	11,65	0,0211		
	14,60	0,0190		
	19,88	0,0159		
	24,55	0,0135		
	31,50	0,0105		
1	7,89	0,0220	58,3	H ₂ ¹
	10,69	0,0199		
	12,78	0,0185		
	15,03	0,0172		
	17,94	0,0155		
	20,14	0,0141		
	25,12	0,0120		
	29,28	0,0102		
1	6,95	0,0232	58,3	H ₃ ¹
	9,58	0,0211		
	11,54	0,0198		
	13,66	0,0184		
	16,35	0,0167		
	18,46	0,0155		
	23,03	0,0132		
	26,74	0,0114		
1	5,10	0,0258	57,5	H ₄ ¹
	11,13	0,0211		
	19,22	0,0159		
1	5,64	0,0230	58,3	H ₅ ¹
	12,48	0,0183		
	15,67	0,0163		
	21,99	0,0131		
1	5,89	0,0241	56,2	H ₆ ¹
	12,55	0,0193		
	21,78	0,0141		

P (kp/cm ²)	t (min)	c _{BzCl} (Mol/l)	K x 10 ⁵ (sec ⁻¹)	Vers.
100	8,90	0,0215	65,4	H ₁ ¹⁰⁰
	13,30	0,0181		
	41,20	0,0061		
	46,40	0,0049		
100	5,22	0,0248	64,2	H ₂ ¹⁰⁰
	7,71	0,0225		
	10,77	0,0200		
	13,74	0,0179		
	18,48	0,0148		
	23,51	0,0123		
250	2,62	0,0288	79,0	H ₁ ²⁵⁰
	4,03	0,0269		
	6,52	0,0240		
	9,13	0,0212		
	11,57	0,0188		
	14,92	0,0162		
250	18,58	0,0137	79,9	H ₂ ²⁵⁰
	4,07	0,0236		
	8,85	0,0188		
	15,93	0,0136		
	20,05	0,0110		
500	1,40	0,0318	109,4	H ₁ ⁵⁰⁰
	2,13	0,0299		
	3,51	0,0270		
	4,66	0,0249		
	6,30	0,0224		
	6,74	0,0218		
	8,59	0,0193		
	11,62	0,0163		
	15,11	0,0135		

P (kp/cm ²)	t (min)	c _{BzCl} (Mol/l)	K x 10 ⁵ (sec ⁻¹)	Vers.
500	1,85	0,0276	109,4	H ₂ ⁵⁰⁰
	2,82	0,0257		
	4,52	0,0228		
	6,08	0,0208		
	8,13	0,0182		
	8,78	0,0176		
	11,12	0,0152		
	15,40	0,0121		
	20,45	0,0093		
500	2,94	0,0200	103,4	H ₃ ⁵⁰⁰
	4,23	0,0182		
	7,00	0,0152		
	9,16	0,0133		
	12,45	0,0110		
	14,10	0,0100		
1000	3,27	0,0137	216,9	H ₁ ¹⁰⁰⁰
	7,30	0,0069		
	11,25	0,0041		
	16,58	0,0025		
1000	0,43	0,0259	211,8	H ₂ ¹⁰⁰⁰
	1,63	0,0212		
	4,77	0,0133		
	7,22	0,0092		
	10,57	0,0064		
	14,47	0,0048		
1000	1,14	0,0244	211,4	H ₃ ¹⁰⁰⁰
	1,84	0,0218		
	3,50	0,0164		
	4,25	0,0147		
	5,15	0,0129		
	7,54	0,0093		

Tab. 20

Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse bei (H₂O) = 16M.

C.7. Berechnung der Aktivierungsvolumina.

Das Aktivierungsvolumen, d.h. die mit der Reaktion verknüpften Volumenänderung vom gelösten Ausgangszustand zum gelösten Übergangszustand, läßt sich mit Hilfe einer Beziehung von Evans und Polanyi (55) berechnen.

$$\frac{d \ln K_p/K_1}{dP} = - \frac{\Delta V_{\text{exp}}^*}{R T} \quad 29$$

Durch Auftragen der Werte von $\log K_p/K_1$, die für die jeweils gültigen Bedingungen gemittelt wurden ($\log \overline{K_p/K_1}$), gegen den Druck P erhalten wir aus der grafisch bestimmten Steigung dieser Kurve das Aktivierungsvolumen. Da wir die Steigung mit der Kurve $\log \overline{K_p/K_1}$ gegen P ermittelten, müssen wir auf den natürlichen Logarithmus umrechnen und zur Bestimmung des Aktivierungsvolumens den Wert der Steigung mit RT multiplizieren ($R = 84,77$ cm kp/Grad; $T = 293,16$ °K).

Die Werte für K_p/K_1 , $\log K_p/K_1$, $\log \overline{K_p/K_1}$ und die Aktivierungsvolumina ΔV_{exp}^* sind in den Tabellen 21 - 25 angegeben. Abbildung 20 zeigt den Verlauf der Kurven $\log \overline{K_p/K_1}$ gegen P für die vier verschiedenen Wasserkonzentrationen.

Vers.	K_p/K_1	$\log K_p/K_1$	$\log \overline{K_p/K_1}$	P	$-\Delta V_{\text{exp}}^* \text{ (ml)}$
H ₁ ¹	1	0			
H ₂ ¹	1	0	0	1	
H ₁ ¹⁰⁰	1,04	0,017			
H ₂ ¹⁰⁰	1,06	0,025	0,024	100	
H ₃ ¹⁰⁰	1,07	0,029			15,3 ± 3
H ₁ ²⁵⁰	1,19	0,076			
H ₂ ²⁵⁰	1,13	0,053	0,068	250	
H ₃ ²⁵⁰	1,19	0,076			

Tab. 21

Aktivierungsvolumen der Hydrolyse bei (H₂O) = 1,5M.

Vers.	K_p/K_1	$\log K_p/K_1$	$\log \overline{K_p/K_1}$	P	$-\Delta V_{\text{exp}}^*$ (ml)
H ₁ ¹	1	0			
H ₂ ¹	1	0	0	1	
H ₁ ¹⁰⁰	1,09	0,037	0,037	100	
H ₁ ²⁵⁰	1,28	0,107	0,107	250	24,2 ± 1
H ₁ ⁵⁰⁰	1,61	0,207	0,207	500	
H ₁ ¹⁰⁰⁰	2,58	0,412	0,412	1000	

Tab. 22

Aktivierungsvolumen der Hydrolyse bei (H₂O) = 3M;
c₀ ≅ 0,074.

Vers.	K_p/K_1	$\log K_p/K_1$	$\log \overline{K_p/K_1}$	P	$-\Delta V_{\text{exp}}^*$ (ml)
H ₁ ¹	1	0			
H ₂ ¹	1	0			
H ₃ ¹	1	0	0	1	
H ₄ ¹	1	0			
H ₁ ¹⁰⁰	1,06	0,025			
H ₂ ¹⁰⁰	1,09	0,039			
H ₃ ¹⁰⁰	1,12	0,050	0,038	100	
H ₁ ²⁵⁰	1,26	0,100			
H ₂ ²⁵⁰	1,26	0,100	0,102	250	24,2 ± 1
H ₃ ²⁵⁰	1,27	0,106			
H ₁ ⁵⁰⁰	1,64	0,215			
H ₂ ⁵⁰⁰	1,64	0,215			
H ₃ ⁵⁰⁰	1,65	0,218	0,216	500	
H ₄ ⁵⁰⁰	1,64	0,215			
H ₁ ¹⁰⁰⁰	2,62	0,419			
H ₂ ¹⁰⁰⁰	2,63	0,419	0,419	1000	

Tab. 23

Aktivierungsvolumen der Hydrolyse bei (H₂O) = 3M; c₀ ≅ 0,033.

Vers.	K_p/K_1	$\log K_p/K_1$	$\log \overline{K_p/K_1}$	P	$-\Delta V_{\text{exp}}^*$ (ml)
H ₁ ¹	1	0			
H ₂ ¹	1	0			
H ₃ ¹	1	0	0	1	
H ₄ ¹	1	0			
H ₅ ¹	1	0			
H ₁ ¹⁰⁰	1,14	0,055	0,054	100	
H ₂ ¹⁰⁰	1,13	0,052			
H ₁ ²⁵⁰	1,30	0,113	0,113	250	27,4 ± 1
H ₂ ²⁵⁰	1,30	0,113			
H ₁ ⁵⁰⁰	1,68	0,224			
H ₂ ⁵⁰⁰	1,74	0,240	0,229	500	
H ₃ ⁵⁰⁰	1,68	0,226			
H ₄ ⁵⁰⁰	1,68	0,224			
H ₁ ¹⁰⁰⁰	3,01	0,478	0,492	1000	
H ₂ ¹⁰⁰⁰	3,21	0,506			

Tab. 24

Aktivierungsvolumen der Hydrolyse bei (H₂O) = 10M.

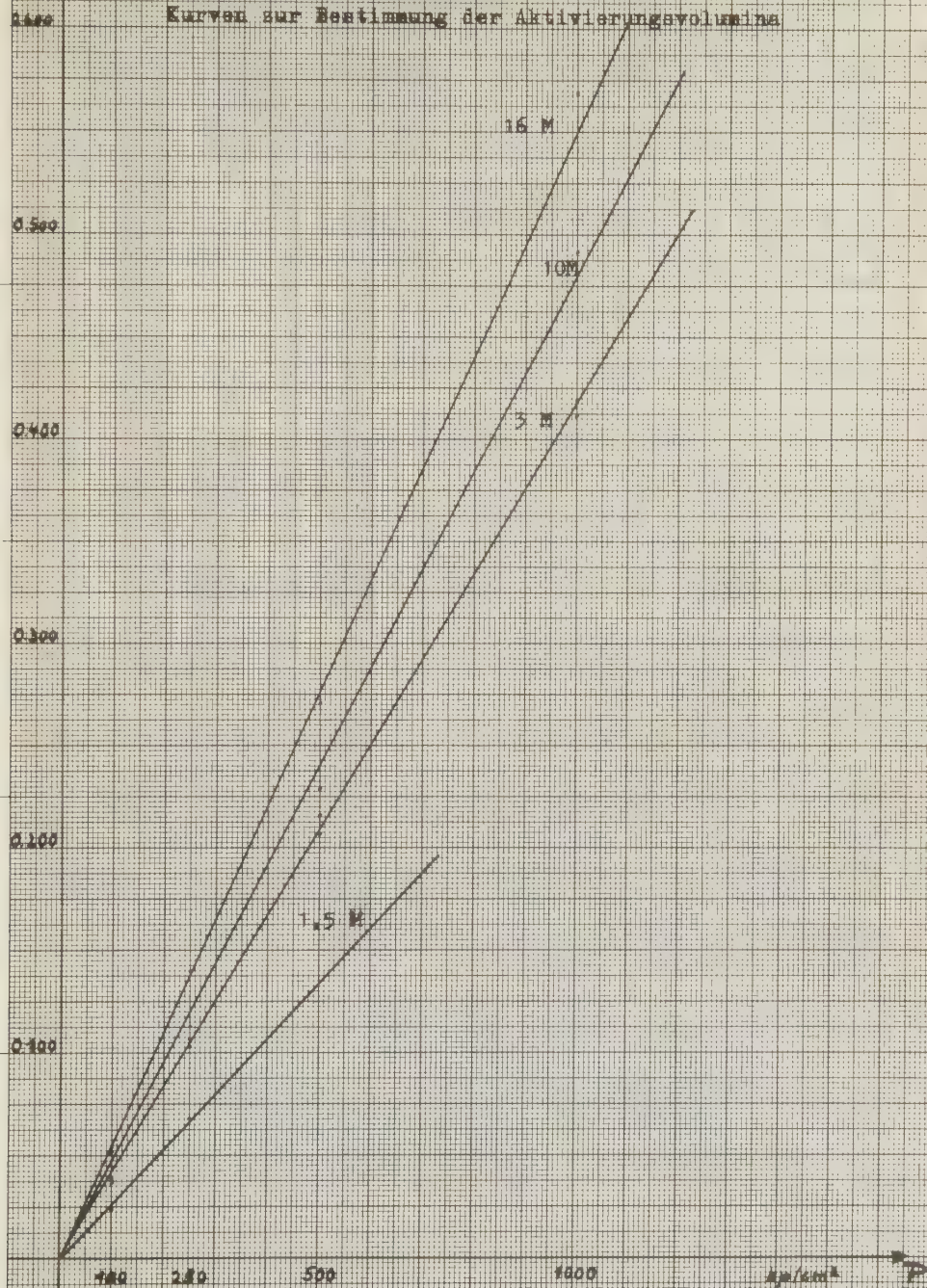
Vers.	K_p/K_1	$\log K_p/K_1$	$\log \overline{K_p/K_1}$	P	$-\Delta V_{\text{exp}}^*$ (ml)
H ₁ ¹	1	0			
H ₂ ¹	1	0			
H ₃ ¹	1	0	0	1	
H ₄ ¹	1	0			
H ₅ ¹	1	0			
H ₆ ¹	1	0			
H ₁ ¹⁰⁰	1,14	0,055	0,052	100	
H ₂ ¹⁰⁰	1,12	0,048			

Vers.	K_p/K_1	$\log K_p/K_1$	$\log \overline{K_p/K_1}$	P	$-\Delta V_{\text{exp}}^*$ (ml)
H ₁ ²⁵⁰	1,37	0,137			
H ₂ ²⁵⁰	1,39	0,142	0,140	250	
H ₁ ⁵⁰⁰	1,90	0,279			
H ₂ ⁵⁰⁰	1,90	0,279	0,271	500	
H ₃ ⁵⁰⁰	1,80	0,254			31,5 ± 1
H ₁ ¹⁰⁰⁰	3,77	0,576			
H ₂ ¹⁰⁰⁰	3,68	0,566	0,569	1000	
H ₃ ¹⁰⁰⁰	3,67	0,565			

Tab. 25

Aktivierungsvolumen der Hydrolyse bei (H₂O) = 16M.

Kurven zur Bestimmung der Aktivierungsvolumina



C.8. Diskussion.

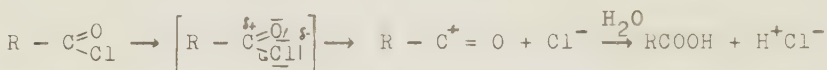
Von den in der Einführung zitierten Autoren werden zwei verschiedene Postulate für den Reaktionsablauf aufgestellt:

1.) Der SN1- und SN2-Mechanismus sollen nebeneinander stattfinden und

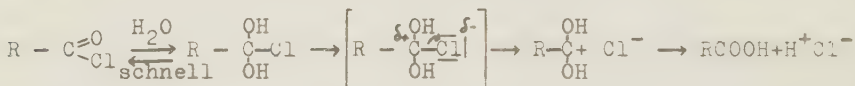
2.) der SN2-Mechanismus soll ausschließlich ablaufen.

Es lassen sich für die beiden Mechanismen die Übergangszustände formulieren.

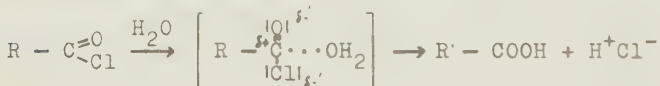
Für den SN1-Mechanismus:



Der SN1-Mechanismus läßt auch eine intermediäre Adduktbildung des Carbonylkohlenstoffatoms mit einem Wassermolekül zu:



Für den SN2-Mechanismus:



Wie schon in Abschnitt C.7. bemerkt, verstehen wir unter dem Aktivierungsvolumen einer Reaktion die Volumenänderung, die durch den Übergang des Ausgangszustandes zum Übergangszustand eintritt. Die Bestimmung des so verstandenen Aktivierungsvolumens ist also nur dann auf einfache Weise möglich, wenn die Reaktion nach einem eindeutigen Mechanismus verläuft.

Um etwas über den Mechanismus der Hydrolyse des Benzoylchlorids aussagen zu können, nehmen wir zunächst den Fall an, daß die Reaktion eindeutig nach einem Mechanismus der nukleophilen Substitution zweiter Ordnung verläuft. In diesem Fall haben wir die Möglichkeit, unsere Ergebnisse mit denen der Arbeit von Kelm (56) und Brauer (57) zu vergleichen.

In den erwähnten Arbeiten wurde die Abhängigkeit der Menschutkin-Reaktion, einer Reaktion, die eindeutig zweiter Ordnung ist, vom Druck und der Art des Lösungsmittels untersucht. Es zeigte sich dabei qualitativ, daß das Aktivierungsvolumen in reinen Lösungsmitteln hoher DK kleiner war als das in Lösungsmitteln niedriger DK. Auf die Ergebnisse dieser Arbeiten wurde die Kirkwood-Theorie angewandt.

Man erhält die Beziehung:

$$\begin{aligned} \Delta V_{\text{exp}}^* + \Delta V_0 &= \frac{N_L \mu_*^2}{r_*^3} \frac{3D^2}{(2D+1)^2} \frac{d(1/D)}{dP} + \text{const.} \\ &= - \frac{N_L \mu_*^2}{r_*^5} \frac{3}{(2D+1)^2} \frac{dD}{dP} + \text{const.} \end{aligned} \quad 30$$

$\Delta V_0 = \Delta V_0^A + \Delta V_0^B$ = Summe der scheinbaren Molvolumina der gelösten Ausgangssubstanzen.

D = DK des Lösungsmittels.

μ_* = Dipolmoment des Übergangszustandes.

r_* = Radius des kugelförmigen Übergangszustandes.

Durch Auftragen von $\Delta V_{\text{exp}}^* + \Delta V_0$ gegen den Parameter $\frac{3D^2}{(2D+1)^2} \frac{d(1/D)}{dP}$ oder $-\frac{3}{(2D+1)^2} \frac{dD}{dP}$ erhielten Kelm

und Brauer im Sinne der Kirkwood-Theorie Geraden mit einem positiven Anstieg. Die Größe von ΔV_0 beträgt bei der Menschutkin-Reaktion etwa 10% der Größe von ΔV_{exp}^* und kann in diesem Fall in erster Näherung vernachlässigt werden.

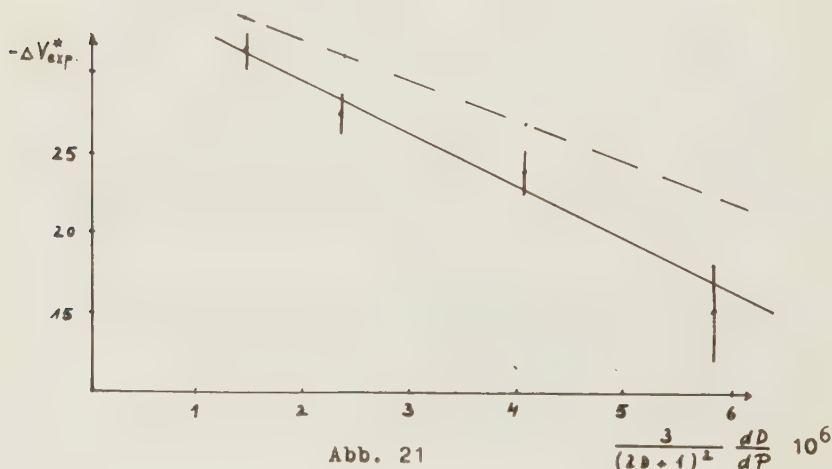
Nachdem wir die Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittelgemische mit einem Wassergehalt von 3 Mol/l und 10 Mol/l Wasser bei Normaldruck und Drucken bis ca. 200 kp/cm² bestimmt haben (s. Tab. 26), konnten wir feststellen, daß die Auftragung von $-\Delta V_{\text{exp}}^*$ gegen den

Parameter $\frac{3}{(2D+1)^2} \frac{dD}{dP}$ eine Gerade mit einem negativen Anstieg darstellt (s. Abb. 21).

(H ₂ O) (M/l)	P (kp/cm ²)	D	$\frac{dD}{dP}$	$\frac{3}{(2D+1)^2} \frac{dD}{dP}$	$-\Delta V_{exp}^*$
	1	19,75 *	$3,2 \times 10^{-3}$		
0	100	20,07 *		-	-
	200	20,37 *			
1,5	1	21,9 **	$3,2 \times 10^{-3}$	$5,85 \times 10^{-6}$	15,3
	1	23,65	$3,17 \times 10^{-3}$	$4,08 \times 10^{-6}$	24,2
3	100	23,98			
	207	24,28			
	1	31,31	$2,98 \times 10^{-3}$	$2,35 \times 10^{-6}$	27,4
10	107	31,62			
	208	31,95			
16	1	37,9 **	$2,86 \times 10^{-3}$	$1,45 \times 10^{-6}$	31,5

Tab. 26

Dielektrizitätskonstanten von Aceton und Aceton-Wassergemischen. (* Interpoliert aus Werten von Neumann (36) bei 35 °C; ** interpoliert aus Werten von Neumann und eigenen Meßwerten.)



Dies scheint jedoch im Widerspruch zu dem, was über die Menshutkin-Reaktion gesagt werden konnte zu stehen, da (M^2/r^3) notwendigerweise einen positiven Wert haben muß. Dieser Widerspruch kann nun durch verschiedene Erklärungen aufgehoben werden:

- 1.) Der Wert von ΔV_o (Summe der partiellen Molvolumina) kann so groß sein, daß er, würde man nicht ΔV_{exp}^* sondern $\Delta V_{exp}^* + \Delta V_o$ gegen den erwähnten Parameter auftragen, die Gerade so verändert, daß sie einen positiven Anstieg bekommt. Deshalb bestimmten wir $\Delta V_o^{H_2O}$ aus Meßdaten von Dichtemessungen von Aceton-Wassergemischen (58) und erhielten Werte, die die Steigung der Geraden kaum verändern ($\Delta V_o^{H_2O}$: - 4,0 ml (3M); - 3,1 ml (10M); - 2,9 ml (16M)). (s. Abb. 21 gestrichelte Gerade.) Da die Angabe der ΔV_o -Werte für Benzoylchlorid mit erheblichen experimentellen Schwierigkeiten verbunden ist, mußten wir darauf verzichten. Wir glauben jedoch, daß die Annahme, daß sie den Anstieg der Geraden nicht wesentlich verändern, durch die bisherigen Erfahrungen gerechtfertigt ist.
- 2.) Die Kirkwood-Theorie ist auf Reaktionen in Lösungsmittelgemischen nicht anwendbar. Dies könnte dann der Fall sein, wenn z.B. die Solvathülle andere Eigenschaften hat als das Lösungsmittelgemisch, denn die Kirkwood-Theorie beschreibt die Wechselwirkung der Solvathülle mit dem Übergangszustand durch makroskopische Größen des Lösungsmittels und Eigenschaften des Übergangszustandes. Daß jedoch der Unterschied der Eigenschaften der Solvathülle und des Lösungsmittels ausreicht, die negative Steigung der Geraden zu erklären, ist sehr unwahrscheinlich.
- 3.) Schließlich könnte der Grund für den negativen Anstieg der Geraden darin zu suchen sein, daß die Annahme eines reinen SN_2 -Mechanismus falsch ist.

Wir müßten dann einen Mechanismus sowohl nach SN 1 als auch nach SN2 fordern. Dieser Erklärung geben wir den Vorzug.

Die Reaktion ist für beide Mechanismen druckbeschleunigt (vergl. Hamann (59)). Hinweise dafür, welcher von beiden mehr beschleunigt wird, konnten nicht gefunden werden. Wir glauben jedoch, daß selbst bei Wasserkonzentrationen bis zu 30 Vol% im Gegensatz zu den Ausführungen von Hudson (2) schon Anteile des SN1-Mechanismus zu finden sind, die durch den Druck noch vergrößert werden. Da der Übergangszustand nach dem SN1-Mechanismus stärker polar ist als der nach dem SN2-Mechanismus, muß der (negative) Solvatationsanteil am Aktivierungsvolumen auch größer sein, wodurch sich die größere Druckbeschleunigung verstehen läßt.

Ein weiterer Hinweis dafür, daß sich bei Erhöhung des Druckes die Reaktion nach dem SN1- neben dem SN2-Mechanismus immer stärker bemerkbar macht, ist die grafische Darstellung der Funktion $K_p/(H_2O)=f((H_2O))$ bei verschiedenen Drucken (s. Tab. 27 und Abb. 22; vgl. Einleitung der Arbeit). Bei einer Atmosphäre und 100 kp/cm² ist der lineare Zusammenhang, so wie ihn auch Hudson im Bereich des reinen SN2-Mechanismus beobachtet hat, noch deutlich zu erkennen, während dies bei höheren Drucken nicht mehr der Fall ist.

(H ₂ O) (Mol/l)	$K_p/(H_2O) \times 10^5 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$	P(kp/cm ²)
1,5	0,75	1
3	1,35	
10	2,56	
16	3,60	
1,5	0,79	100
3	1,46	
10	2,89	
16	4,05	

$(\text{H}_2\text{O}) \text{ (Mol/l)}$	$K_p/(\text{H}_2\text{O}) \times 10^5 \text{ (sec}^{-1}\text{)}$	$P \text{ (kp/cm}^2\text{)}$
1,5	0,88	
3	1,71	
10	3,32	250
16	4,97	
3	2,21	
10	4,33	500
16	6,71	
3	3,54	
10	7,95	1000
16	13,3	

Tab. 27

Geschwindigkeitskonstanten in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration und dem Druck.

Entsprechend dem unter 3.) gesagten verhält es sich mit dem Aktivierungsvolumen, das durch die Verknüpfung mit den Geschwindigkeitskonstanten nach der Beziehung von Evans und Polanyi (Abschnitt C.7.) in Zusammenhang steht. Unter diesen Annahmen spaltet sich das experimentell ermittelte Aktivierungsvolumen in einen Anteil, der durch den SN1-Mechanismus und einen, der durch den SN2-Mechanismus bestimmt wird.

$$\Delta V_{\text{exp}}^* = \Delta v_{1.\text{Ord.}}^{*I} + \Delta v_{2.\text{Ord.}}^{*I} \quad 31$$

y weist darauf hin, daß es sich hier nicht um molare Größen handelt.

Das Verhältnis, in dem die beiden Summanden am experimentellen Aktivierungsvolumen beteiligt sind, entspricht dem Verteilungsverhältnis von SN1 und SN2 an der Reaktion.

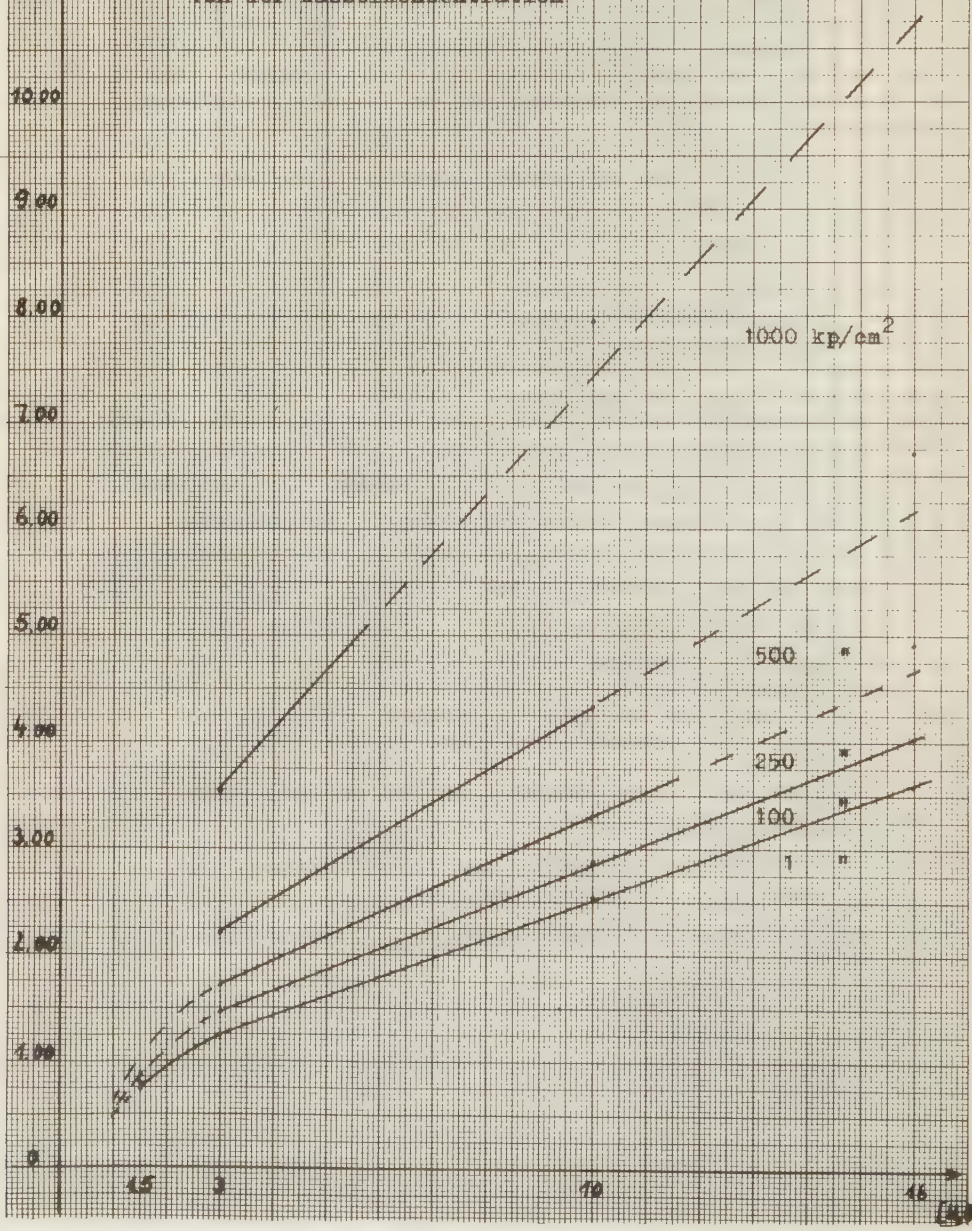
Dabei ist zu beachten, daß das Aktivierungsvolumen Teile enthält (Hamann (38)), die auf die Solvation des Moleküls im Ausgangszustand und des Übergangszustandes zurückzuführen sind.

$K_p [1/\text{mol} \cdot \text{s}] \cdot 10^3$

- 78 -

Abb. 22

Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten
von der Wasserkonzentration

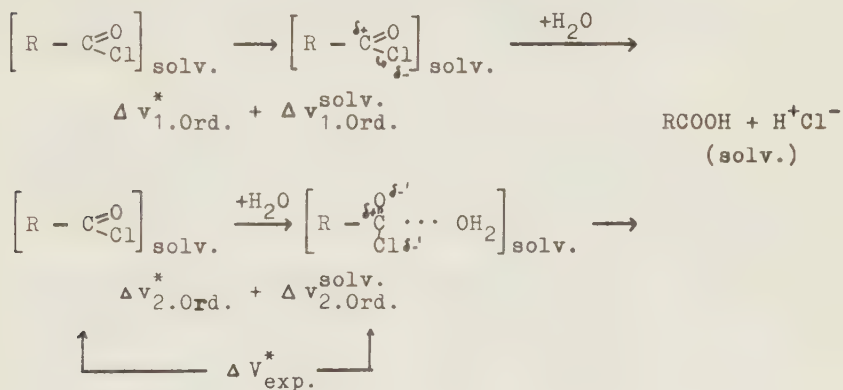


Dadurch ändert sich Gleichung 31 zu folgendem:

$$\Delta V_{\text{exp}}^* = \Delta v_{1.\text{Ord.}}^* + \Delta v_{1.\text{Ord.}}^{\text{solv.}} + \Delta v_{2.\text{Ord.}}^* + \Delta v_{2.\text{Ord.}}^{\text{solv.}} \quad 32$$

Da die Solvathüllen der beiden von uns vorgeschlagenen Übergangszustände wegen der unterschiedlichen Polarität verschiedene Eigenschaften haben, mußten wir den Solvatationsanteil am Aktivierungsvolumen aufspalten.

Dies verdeutlicht das folgende Schema:



Die quantitative Verteilung der Summanden in den Gleichungen 31 und 32 kann mit den Ergebnissen dieser Arbeit nicht angegeben werden.

D. Zusammenfassung

Die Hydrolyse des Benzoylchlorids in Aceton-Wassergemischen ist in Abhängigkeit vom Druck und der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches untersucht worden.

Die Druckbeschleunigung der Reaktion und die auf diese Weise bestimmten Aktivierungsvolumina sind ein neues Kriterium dafür, daß diese Reaktion gleichzeitig nach einem SN1- und einem SN2-Mechanismus abläuft.

Diese Aussage trägt zur Diskussion über den noch nicht vollständig geklärten Mechanismus der Hydrolyse des Benzoylchlorids bei.

Bei den vorbereitenden Leitfähigkeitsmessungen von Salzsäure in Aceton-Wassergemischen zeigte sich eine bemerkenswerte Druckabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit mit der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches und der Konzentration der Salzsäure.

Der Verlauf der Kurven, dargestellt durch die Funktionen $\Delta\Lambda/\Lambda, 100 = f(P)$ und $\Delta\Lambda/\Lambda, 100 = f(\sqrt{C})$ bei verschiedenen Wasserkonzentrationen des Lösungsmittelgemisches, konnte durch die Bildung von Ionenpaaren erklärt werden.

E. Literaturverzeichnis

- | | |
|--|--|
| (1) G. Berger u. S.C. Oliver | Rec. trav. chim.
46 (1927) 516, 861 |
| (2) R.F. Hudson et al. | J. Chem. Soc.
a. 1950, 1729
b. 1950, 3259
c. 1953, 883
d. 1953, 888
e. 1953, 3352
f. 1956, 501
g. 1961, 3748
h. 1962, 1076
i. 1962, 5137
j. 1964, 2982
k. Chimia
15 (1961) 394 |
| (3) M.I. Kelly u. G.M. Watson | J. Phys. Chem.
62 (1958) 260 |
| (4) M.L. Bender u. M.C. Chen | J. Am. Chem. Soc.
85 (1963) 30 |
| (5) V. Gold, J. Hilton u.
E.G. Jefferson | J. Chem. Soc.
1954, 2756 |
| (6) H.K. Hall | J. Am. Chem. Soc.
77 (1955) 5993 |
| (7) H. Böhme u. W. Schürhoff | Chem. Ber.
84 (1951) 28 |
| (8) C.A. Bunton u. T.A. Lewis
u. D.R. Llewellyn | Chem. and Ind.
1954, 1154 |
| (9) C.A. Bunton u. T.A. Lewis | Chem. and Ind.
1956, 180 |
| (10) S. Winstein, E. Grunwald
u. H.W. Jones | J. Am. Chem. Soc.
73 (1951) 2700 |

- (11) H.I. Schlesinger
u. A.W. Martin J. Am. Chem. Soc.
36 (1914) 1585
- (12) E.W. Washburn J. Am. Chem. Soc.
38 (1916) 2431
- (13) J.F.J. Dippy, H.O. Jenkins
u. J.E. Page J. Chem. Soc.
1939, 1386
- (14) A.G. Evans u. S.D. Hamann Trans. Farad. Soc.
47 (1951) 25
- (15) J.F. Norris u. A.A. Morton J. Am. Chem. Soc.
50 (1928) 1795
- (16) J.C. Nichol u. R.M. Fuoss J. Phys. Chem.
58 (1954) 696
- (17) Ya. F. Mezhenii J. Gen. Chem. USSR
24 (1954) 2095
- (18) G.J. Janz u. S.S. Danyluk Chem. Rev.
60 (1960) 209
- (19) J. Fanjung Z. phys. Chem.
14 (1894) 673
- (20) G. Tammann Z. phys. Chem.
17 (1895) 725
- (21) A. Bogojawlensky u.
G. Tammann Z. phys. Chem.
27 (1898) 457
- (22) G. Tammann Ann. Phys.
69 (1899) 767
- (23) F. Körber Z. phys. Chem.
67 (1909) 212
- (24) E.W. Schmidt Z. phys. Chem.
75 (1911) 305
- (25) G. Tammann u. W. Tofaute Z. anorg. all. Chem.
182 (1929) 353
- (26) G. Tammann u. A. Rohmann Z. anorg. all. Chem.
183 (1929) 1

- (27) W.A. Zisman Phys. Rev.
39 (1932) 151
- (28) E. Brander Soc. Sci. Fennica, Comm.
Phys.-Math.
1933, 6 (8), 21
- (29) J. Buchanan u. S.D. Hamann Trans. Farad. Soc.
49 (1953) 1425
- (30) F.T. Wall u. S.J. Gill J. Phys. Chem.
58 (1954) 740
- (31) S.D. Hamann u. W. Strauss Trans. Farad. Soc.
51 (1955) 1684
- (32) S.D. Hamann u. W. Strauss Disc. Farad. Soc.
22 (1956) 70
- (33) Yu. A. Ershov, M.G. Gonikberg, Doklady Acad. Nauk. SSSR
H.B. Neiman u. A.A. Opekunov 128 (1959) 759
und Proc. Acad. Sci. USSR
124 - 129 (1959) 803
- (34) A.J. Ellis J. Chem. Soc.
1959, 3689
- (35) R.A. Horne, B.R. Meyers u. J. Chem. Phys.
G.R. Freysinger 1963, 2666
- (36) A. Neumann Dissertation
Frankfurt (Main), 1963
- (37) G. Jones u. D.M. Bollinger J. Am. Chem. Soc.
53 (1931) 411
- (38) S.D. Hamann Physico-Chemical Effects
of Pressure, London 1957
- (39) J. Buchanan u. S.D. Hamann Trans. Farad. Soc.
49 (1953) 1425
- (40) W. Strauss British Chemical Engineering
July 1959, 386

- (41) W.T.W. Dr.habil.K.Slevogt
Weilheim/Oberbayern Beschreibung und Bedienungs-
anleitung zum Leitfähigkeits-
messer Type LBR bzw. LBR/B
- (42) G. Jones u. B.C. Bradshaw J. Am. Chem. Soc.
55 (1933) 1780
- (43) C.D. Hodgman Handbook of Chem. and Phys.
The Chemical Rubber
Publishing Co. (Ohio)
- (44) Meßanleitung für Knick-Geräte
- (45) D.M. Newitt u. K.E. Weale J. Chem. Soc.
1951, 3092
- (46) P.W. Bridgman Proc. Am. Acad. Arts and Sci.
49 (1913) 1
- (47) G.C. Kennedy, W.L. Knight,
W.T. Holser Am. J. Sci
256 (1958) 590
- (48) R.M. Fuoss u.C.A.Krauss J. Am. Chem. Soc.
55 (1933) 2387
- (49) C.M. Apt, F.F. Margosian,
J. Simon, I.H. Vreeland J. Phys. Chem.
u. R.M. Fuoss 66 (1962) 1210
- (50) S.D. Hamann, P.J. Pearce J. Phys. Chem.
u. W.I. Strauss 67 (1964) 375
- (51) F.H. Fisher J. Phys. Chem.
66 (1962) 1607
- (52) W.T.W. Beschreibung und Bedienungs-
anleitung zum logarithmischen
Anzeigeverstärker Type TAV
und zur Präzisionswalzenmeß-
brücke Type WBR
- (53) N.A. Lange Handbook of Chemistry,
Handbook Publishers, Inc.
Ohio (1956)

- (54) H.U. v. Vogel
Chemiker-Kalender
Springer-Verlag (Berlin,
Göttingen, Heidelberg) 1956
- (55) M.G. Evans u. M. Polanyi
Trans. Farad. Soc.
31 (1935) 875
- (56) H. Kelm
Dissertation
Frankfurt/Main 1961
- (57) H. Brauer
Dissertation
Frankfurt/Main 1962
- (58) J. Timmermanns
The Physico-chemical Constants
of Binary Systems in
Concentrated Solutions
Vol. 4 / New York 1960

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. H. H a r t m a n n,
danke ich für die Themenstellung,
seine hilfreiche Anleitung und die
freundliche Unterstützung bei der
Anfertigung dieser Arbeit.

Mein Dank gilt ebenfalls
Herrn Dr. H. H e y d t m a n n,
der mich bei der Durchführung
meiner Arbeit mit nützlichem
Rat unterstützte.

Lebenslauf

Am 9. November 1934 wurde ich zu Bitterfeld in der Provinz Sachsen als zweiter Sohn des kaufmännischen Angestellten Friedrich Ernst Klotz und dessen Ehefrau Johanna Magdalene Hermine geb. Gastell geboren.

Am Tage meines ersten Geburtstages zogen meine Eltern nach Frankfurt (Main)-Fechenheim, da mein Vater nach dem früheren IG-Werk Mainkur versetzt wurde.

Von Herbst 1941 bis Frühjahr 1946 besuchte ich die Volksschule in Fechenheim und danach das Helmholtz-Realgymnasium in Frankfurt (Main), wo ich im Februar 1956 meine Reifeprüfung ablegte.

Seit dem Sommersemester 1956 studiere ich an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt (Main) Chemie.

Im Dezember 1959 bestand ich hier die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und im Februar 1962 den mündlichen Teil der Diplom-Chemiker-Prüfung.

Im Februar 1963 konnte ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Hartmann am Institut für physikalische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt (Main) die Diplom-Chemiker-Prüfung mit Abgabe meiner Diplom-Arbeit über den Einfluß von Druck und Temperatur auf die Geschwindigkeit der Menschutkin-Reaktion zwischen Pyridin und Methyljodid in Benzol abschließen.

Die vorliegende Arbeit wurde ebenfalls unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Hartmann angefertigt.

Druck: Bildstelle der J. W. Goethe-Universität
Frankfurt a. M.

